

근적외선 분광 분석법에 의한 감자칩의 지방 함량 측정

Measurement of fat content in potatochips by near-infrared spectroscopy

배영민* 조성인*
정희원 정희원
Y.M.Bae S.I.Cho

1. 서론

감자칩은 시중에 나와 있는 스낵류중에서 인기 있는 품목으로, 품질을 좌우하는 인자에는 수분, 색, 지방 함량이 있다(Briggs, 1992). 이 중, 수분과 색은 이미 감자칩의 생산 공정에서 측정이 이루어져서 공정 제어에 이용되고 있으나, 감자칩의 향과 맛을 결정하는 지방 함량은 그 측정이 이루어지고 있지 않다. 그러나, 최근의 소비자의 기호가 다이어트식같은 저지방의 식품을 원하게 되었고, 감자칩의 적절한 지방 함량의 제어를 위해서는 지방 함량의 신속한 측정 기술이 필요하게 되었다.

본 연구에서는 감자칩의 지방 함량의 측정 알고리즘을 개발하기 위해서 근적외선 분광 분석법을 이용하였다. 근적외선 분광 분석법은 식품 성분의 정량적 분석에 많이 이용되는 방법으로 측정 시간이 짧고, 측정기기의 신호대잡음비(S/N ratio)가 10000 이상으로 정확한 측정이 가능하다는 장점이 있다. 분쇄된 시료와 분쇄되지 않은 시료에 대해서 각각, 근적외선 영역의 스펙트럼과 지방 함량을 측정하였고, 회귀 분석과 신경회로망 기법을 이용하여 지방 함량과 근적외선 스펙트럼과의 관계를 모형화 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시료의 제조

분쇄된 시료와 분쇄되지 않은 시료로 나누어 제조하였다.

분쇄된 시료의 경우, 시중에서 유통되고 있는 감자칩(죽염 포테이토칩, 농심사)을 구하여 시료의 제조에 이용하였다. 구입한 시료는 막자사발을 이용하여 분쇄하였고, 600 μm 크기의 체(Endecotts Ltd, England)를 이용하여 걸러서, 최종적으로 만들어진 입자 크기는 600 μm 이하가 되도록 하여 분말 시료에 대한 근적외선의 흡광 스펙트럼 측정시에 입자의 크기에 의해서 영향을 받는 것을 최소화하였다. 분쇄된 시료는 지방 함량의 대역을 넓히기 위해 흡수지를 이용하여 기름을 제거하여 지방 함량을 낮추었고, 식물성 유지를 첨가하여 지방 함량을 높였다. 지방 함량의 대역이 넓혀진 시료를 플라스틱 용기에 담고, 내부의 밀도를 일정하게 유지하기 위해서 2 kg/cm²의 수직 하중으로 5초간 눌렀다. 이는 시료의 밀도를 일정하게 만들어서 근적외선의 확산 반사시에 밀도의 변화에 따른 영향을 제거하기 위함이다. 밀도가 조정된 시료는 다

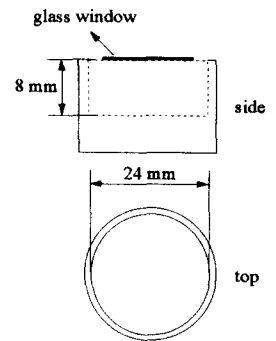


Fig. 1. Shape and dimensions of material container.

시 그 위에 얇은 유리판을 덮어서, 근적외선영역의 빛이 시료에 입사될 때 표면의 거칠기에 따른 표면에서의 산란을 제거하였다. 사용된 유리판은 적외선의 흡수되는 양을 최소화하기 위해서, 현미경용 유리판을 사용하였다. 제조된 시료의 온도는 실내 온도인 20~25℃으로 유지되었다. 시료의 제조나 보관에서 수분 재흡수가 발생되는데, 실제 시료에 대한 흡광 스펙트럼을 측정할 때에는

* 서울대학교 농업생명과학대학 농공학과 농업기계전공

각각의 시료들은 일정한 수분 함량을 유지하고 있을 것으로 판단된다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 용기의 형태와 크기이다.

분쇄되지 않은 시료의 경우, 감자칩의 지방 함량의 범위를 고루 퍼지게 하기 위해 직접 제조하였다. 시료의 제조에 이용된 감자의 품종은 아틀랜틱(atlantic)종이고, 이것은 국내 감자칩 제조업체들이 감자칩을 만드는데 사용하는 품종이다. 국내에서 생산되는 감자 품종인 수미와 남작의 경우 씨눈이 많고 튀겼을 때의 색이 좋지 않아서 사용되지 않는다.

감자의 껍질을 벗긴 후에, 0.8~1.7mm의 두께로 썬 다음, 흐르는 물에 세척을 하여 표면의 전분을 제거하였다. 표면의 전분 제거는 감자의 갈색 반응을 억제하여 감자칩의 색을 좋게 하기 위한 작업이다. 표면의 전분을 제거한 감자조각은 바로 기름에 튀겨졌는데, 이 때의 유탕 조건은 표 1과 같다.

Table 1. Frying condition

Frying oil	corn oil
Frying time	60 ~ 90 sec
Frying temperature	175 ~ 185 °C

튀겨진 감자칩은 5분 정도 채를 이용하여 흔들어서, 과도하게 많은 기름을 제거하였다. 완성된 감자칩의 온도는 실내 온도인 20°C~25°C로 유지되었다.

2.2 스펙트럼 및 지방 함량의 측정

근적외선 영역의 스펙트럼이 측정가능한 스펙트로포토메터(UV-3101PC, SHIMADZU Co.)를 이용하여, 700~2400nm의 영역에서 10nm의 간격으로 171개의 파장에서 반사도(R : reflectance)를 측정하였다.

분쇄된 시료의 스펙트럼 측정 시에는 용기의 유리창면을 적분구의 창에 밀착시킨 후에 측정하였고, 분쇄되지 않은 시료의 스펙트럼 측정시에는, 적분구의 창에 시료 고정용 홀더를 제작하여 시료를 적분구의 창에 고정시킨 후에, 스펙트럼을 측정하였다.

분쇄되지 않은 시료에 대해서는 두 군데의 위치에서 반사도를 측정하였다. 그림 2에서와 같이 볼록한 면(A)과 오목한 면(B)을 각각 측정하였다.

지방 함량의 정량 방법으로 속슬렛(soxhlet)추출법을 이용하였다. 이 방법은 에틸-에테르(ethyl ether)를 용매로 하여 시료내의 지방을 녹여서 지방 함량을 정량하는 방법으로 식품 성분 분석에서 표준으로 간주된다(주현규, 1994). 추출 시간은 6시간이었다.

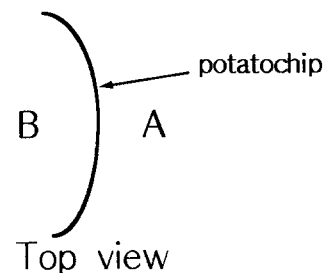


Fig. 2. Measuring position in non-crushed potatochips.

2.3 지방 함량 예측 모형의 개발

획득된 스펙트럼은 예측 모형의 개발에 이용하기 위해, 흡광도 $(\log(1/R))$ 로 변환시켰다. 변화시킨 데이터에 대해, 예측 모형 개발용 데이터와 검증용 데이터의 두 집단으로 나누었는데, 표 2는 데이터 집단의 지방 함량의 분포이다.

Table 2. Simple statistics of fat content in materials

	Crushed material		Non-crushed material	
	Calibration	Prediction	Calibration	Prediction
Number	23	18	50	35
Range (%)	33 ~ 45	33 ~ 42	34.30 ~ 60.68	35 ~ 57.22
Average (%)	38.44	38.29	46.06	45.86
Standard deviation (%)	2.87	2.48	6.12	5.99

예측 모형 개발용 데이터에 대해, 다음 식과 같은 회귀 모형을 이용하여 지방 함량의 예측 모형을 개발하였다.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p$$

y : dependent variable

(1)

x_1, x_2, \dots, x_p : independent variables

독립 변수로는 흡광도의 비, 흡광도의 차, 2차 미분값을 이용하였고, 지방 함량과의 상관 분석을 수행하였고, 상관 분석 결과를 바탕으로 하여 stepwise 변수선택법에 의해서 회귀 모형의 변수를 선택하였다. 상관 분석과 변수 선택은 SAS 통계패키지(SAS version 6.04, SAS Institute Inc.)를 이용하였다.

또한, 예측 모형 개발용 데이터에 대해, 신경 회로망 기법을 이용하여 지방 함량의 예측 모형을 개발하였다. 그림 3 과 같은 다층 인식자(Multi-Layer Perceptron, MLP)을 이용하였고, 학습 방법으로는 오류역전파 알고리즘(Error Back-Propagation algorithm, BP)을 이용하였다. 입력층은 회귀 모형에 이용된 독립 변수를 이용하였다.

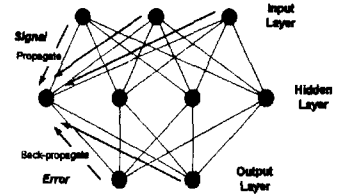


Fig. 3. Multi-layer perceptron model with back-propagation .

개발된 예측 모형의 오차 정도 표시에는, 상관계수 (correlation coefficient, r) 또는 결정 계수(determination coefficient, r^2), SEC(Standard Error of Calibration)가 널리 이

용된다. 결정 계수는 모형의 적합도를 설명하는 척도이며, SEC는 측정된 시료의 지방 함량과 예측 모형에 의해서 예측된 지방 함량과의 오차의 표준편차를 나타낸다.

개발된 모형의 검증을 통해서, 그 모형의 타당성을 평가하였다. 개발된 예측 모형에 의해서 모형 개발에 이용되는 않은 데이터의 지방 함량을 예측하였다. 예측된 값들에 대한 정확도를 나타내기 위해서 널리 이용되는 오차 척도로는 SEP(Standard Error of Prediction)가 있다. SEP는 일반적으로 SEC보다 큰 값을 가지며, 미지의 시료에 대한 예측 모형에 의한 예측값의 신뢰도 65%에서의 오차를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분쇄된 시료에 대한 예측 모형 개발

분쇄된 시료의 근적외선 영역에서의 스펙트럼은 그림 4 와 같다. 1200nm, 1400nm, 1700nm, 2100nm 근처에서 흡수가 이루어지고 있는데, 이는 다른 연구 보고에서 나오는 지방의 흡수 대역과 일치한다. 그러나, 지방 함량과 스펙트럼의 흡광도는 비례하지는 않는 것으로 나타났다.

근적외선 영역의 흡광도와 지방 함량과의 상관 분석의 결과는 표 3 과 같다. 흡광도와 지방 함량과의 상관 분석을 하였을 때 보다 흡광도의 비나 흡광도의 차를 이용하였을 때 상관 계수가 더 크게 나왔다.

따라서 본 연구에서는 상관 계수가 가장 크게 나온 변수에 토대로 하여 회귀 모형을 개발하였다. 개발된 회귀 모형은 식 2 와 같다. 결정 계수의 값은 0.93이며, SEC는 0.79 %이었다. 그리고 검

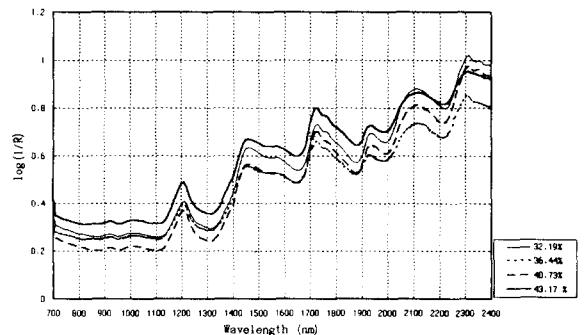


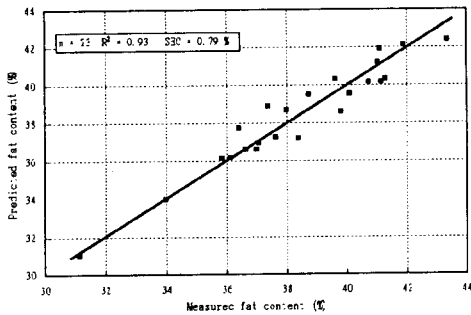
Fig. 4. Log(1/R) spectrum of crushed materials .

증용 데이터에 의해서 예측을 시도하였을 때, SEP는 1.29 %였다. 이 예측 모형에 의해서, 예측 모형의 개발에 이용된 시료와 검증용 시료의 지방 함량의 예측 결과는 그림 5 와 같다.

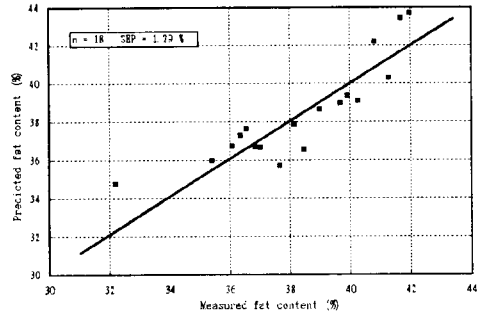
$$\text{Fat content (\%)} = -547.06 \times \left(\log \frac{1}{R_{1380}} - \log \frac{1}{R_{1200}} \right) + 30.75 \quad (2)$$

Table 3. Variables having high correlation coefficient for crushed materials

	Crushed potatochips	
	Variable	Correlation coefficient (r)
Log(1/R)	log(1/R ₁₂₁₀)	0.203
	log(1/R ₁₇₂₀)	0.337
	log(1/R ₂₁₂₀)	0.294
	log(1/R ₂₃₃₀)	0.233
Ratio of log(1/R)	log(1/R ₁₆₈₀)/log(1/R ₁₆₂₀)	0.900
	log(1/R ₁₃₉₀)/log(1/R ₁₂₁₀)	-0.919
Difference of log(1/R)	log(1/R ₂₀₁₀)-log(1/R ₁₇₄₀)	-0.906
	log(1/R ₁₆₉₀)-log(1/R ₁₅₀₀)	0.896
	log(1/R ₁₃₈₀)-log(1/R ₁₂₀₀)	-0.962
2nd order derivative of log(1/R)	d ² log(1/R ₁₃₀₀)	0.511
	d ² log(1/R ₁₄₅₀)	-0.525
	d ² log(1/R ₁₆₉₀)	0.434
	d ² log(1/R ₂₁₇₀)	0.626



(a) Calibration



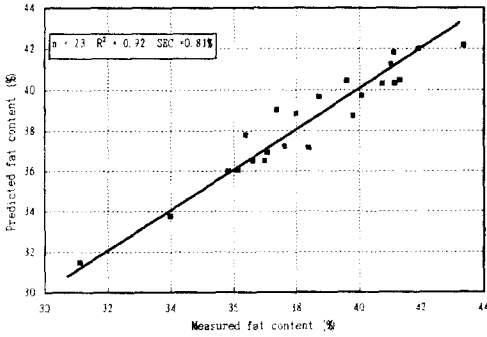
(b) Prediction

Fig. 5. Regression model using difference of log(1/R) for crushed materials.

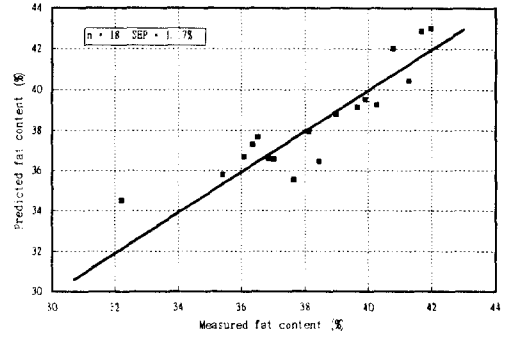
신경 회로망 기법을 이용하였을 때의 예측 모형 개발용 데이터에 대한 지방 함량의 예측 결과와 검증용 데이터에 대한 예측 결과는 그림 6 과 같다. 입력층은 회귀 모형의 독립 변수를 그대로 사용하였고, 이용된 신경 회로망의 구조는 표 4와 같다. 예측 모형의 결정 계수의 값은 0.92이고, SEC는 0.81 %, SEP는 1.17 %였다. SEP를 비교해 볼때 신경회로망에 의한 예측 모형이 더 좋은 결과를 나타냈다.

Table 4. Structure of neural network used

Input Variable	log(1/R ₁₃₈₀) - log(1/R ₁₂₀₀)
Number of input node	1
Number of hidden node	3
Number of output node	1
Learning rate	0.05
Learning mode	batch type
Sweep	20,000



(b) Calibration



(a) Prediction

Fig. 6. Neural-network model for crushed materials.

3.2 분쇄되지 않은 시료에 대한 예측 모형 개발

분쇄되지 않은 시료의 근적외선 영역의 스펙트럼은 분쇄된 시료의 근적외선 영역의 스펙트럼의 형태와 비슷하게, 지방의 흡수 대역인 1200nm, 1400nm, 1700nm, 2100nm에서 흡수가 나타났다.

분쇄되지 않은 시료에 대해서는 두군데의 위치에서 스펙트럼을 측정하였는데, 두 위치간의 스펙트럼의 차이는 그림 7과 같다. 전반적으로 A면보다는 B면의 흡광도가 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 시료를 적분구에 고정시에 B면보다는 A면이 보다 더 밀착됨에 따라서, A면의 측정시 확산 반사된 빛이 적분구내로 더 많이 모아지기 때문에 반사도가 높아지고, 이에 따라서 흡광도는 낮아지기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서는 A면의 흡광 스펙트럼이 B면의 흡광 스펙트럼보다 시료의 성분에 대한 정보를 더 많이 가지고 있을 것이라고 판단되어, 예측 모형의 개발과 검증에 A면의 흡광 스펙트럼을 이용하였다.

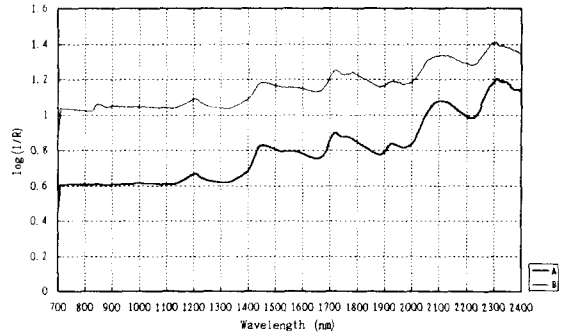


Fig. 7. Spectrum of non-crushed materials with two measuring positions (A and B).

예측 모형 개발용 데이터의 흡광도의 비와 지방 함량과의 상관 관계 분석 결과는 표 5와 같다. 상관 계수들이 예측 모형을 개발하기에는 낮은 값들을 나타내고 있으며, 회귀 모형에 의한 지방 함량의 예측 모형을 개발하기에는 적절하지 못하다.

Table 5. Ratio of wavelength having high correlation coefficient for non-crushed materials

Variables	Correlation coefficient (r)
$\log(1/R_{1860})/\log(1/R_{1530})$	-0.480
$\log(1/R_{1630})/\log(1/R_{1670})$	-0.465
$\log(1/R_{1160})/\log(1/R_{1280})$	0.460

분쇄되지 않은 시료에 대한 지방 함량과

흡광도와와의 상관 관계가 낮게 나온 원인으로는, 스펙트럼을 측정할 때, 시료 표면의 거칠기와 시료 형태의 휘어짐이 있다. 시료 표면의 거칠기는 입사한빛을 산란시키며, 시료의 형태의 휘어짐으로 인해, 확산 반사된 빛의 충분한 양이 적분구로 되돌아 가지 못한다. 또한 시료내의 지방 함량이 균일하지 못하여, 스펙트럼이 측정된 부위의 지방 함량과 속슬렛 추출법에 의해서 측정된 지방 함량과는 차이가 날 수 있다. 이러한 원인으로 분쇄되지 않은 시료의 지방 함량의 측정은 어려울 것으로 판단되었다.

4. 요약 및 결론

근적외선 분광 분석법에 의한 감자칩의 지방 함량의 신속한 측정에 대한 연구를 수행하였다. 분쇄된 시료와 분쇄되지 않은 시료에 대한 스펙트럼과 지방 함량과의 상관 관계를 각각 분석하였고, 분석된 상관 관계를 토대로 하여 예측 모형을 개발하였으며, 개발된 예측 모형에 대해 검증하였다. 예측 모형의 개발에는 회귀 분석과 신경회로망 기법을 이용하였다.

분쇄된 시료에 대한 지방 함량의 예측 모형은 회귀 모형과 신경 회로망 기법에 의해서, 결정 계가 각각 0.93, 0.92가 나왔으며 SEP는 각각 1.29 %, 1.17 %가 나왔다. 이와 같은 결과에 의해서 감자칩의 생산 공정에서 개발된 지방 함량의 예측 모형은 이용이 가능하다고 판단되었다. 또한 SEP를 비교할 때, 회귀 모형보다는 신경 회로망 기법에 의한 예측 모형이 더 우수한 것으로 나타났다.

분쇄되지 않은 시료에 대한 흡광도와 지방 함량과의 상관 관계 분석 결과, 근적외선 분광 분석법에 의한 지방 함량의 예측 모형의 개발은 적절하지 못하다고 판단되었다.

5. 참고 문헌

1. 김재욱 , 양차범, 조성환, 1993, *식품화학*, 문운당
2. 식품과학회, 1993, *식품 공학*, 형설 출판사
3. 주현규 외 5인, 1994, *식품분석법*, 유림 출판사
4. Briggs, D.S. 1992. On-line Moisture and Constituent Analysis. *Food Processing Automation II* : 18 ~27. ASAE
5. Giese, James, 1993. On-line Sensors for Food Processing. *Food Technology*. May 83~95
6. Mona Abdelrahman. 1990. Advanced Sensor Development for the Food and Beverage Industry. *Agricultural Engineering*
7. Smith, Ora, 1968, *Potatoes : Production, Storing, Processiong*, The AVI Publishing Company