

## 근적외 분광분석법을 응용한 마요네즈의 식염 농도측정

차익수 · 김진호 · 김현위 · 김형찬 · 이윤경 · 박기문 · 유무영  
오뚜기식품 중앙연구소

### Measurement of Mayonnaise Salt Content by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy

Ik-Soo Cha, Jin-Ho Kim, Hyeon-Wee Kim, Hyung-Chan Kim,  
Yoon-Kyoung Lee, Ki-Moon Park, Moo-Yeung Yoo  
Ottogi Research Center

#### Abstract

Our objective was to evaluate the potential of near-infrared reflectance spectroscopy to determine the salt content of mayonnaise. The calibration equation for salt developed using partial least square regression was compared with conventional method. 100 samples for calibration set and 40 samples for validation set were used. The multiple correlation coefficient was 0.946 and standard error of prediction was 0.017, when calibration equation was applied to validation set. Near-infrared reflectance spectroscopy method for determining salt content of mayonnaise appears quite satisfactory to evaluate nondestructively.

Key words: near-infrared spectroscopy, mayonnaise, sodium chloride, partial least square

#### 서 론

마요네즈는 19세기 경부터 유럽에서 조미식품으로 사용되기 시작하여 상업적인 생산은 1912년 미국에서 시작되었으며 우리나라의 경우, 서양문물의 개방과 함께 소개되어 1972년 오뚜기식품(주)에 의한 산업적 생산이 이루어진 이후 현재 여러 동종업체에서 생산, 판매되고 있다. 수분과 지방의 유화(W/O)형이 주를 이루는 마요네즈 규격은 식품공전에 수분, 조지방만이 명시되어 있으나 상업적으로는 관능적 특성과 보존성 등 제품 품질을 유지하기 위하여 식염, 산가, 점도 등을 품질관리 항목으로 설정하여 공정 및 완제품에서 습식 분석법으로 검사하고 있다. 그러나 이와같은 화학적, 물리적 특성 분석은 지속적인 분석비용 지출과 숙련된 인원을 요구하고 있으며 특히 품질 이상시 분석시간 정제로 인한 feed-back time의 지연으로 손실비용이 상승되는 요인으로 작용하고 있다. 따라서 산업계에서는 품질의 안정화 및 비용절감을 위하여 새로운 분석방법에 대한 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

Norris는 1960년대 이후에 근적외 분광분석기를 사

용하여 농산물의 수분, 단백질, 지방 등을 정량분석<sup>(1-7)</sup> 하였고 최근에는 유기화학, 고분자, 제약과 같은 여러 분야에서 근적외 분광기를 이용한 연구가 보고<sup>(8)</sup>되고 있다. 근적외 분광분석기는 시료를 파괴하지 않고 동시에 여러 분석항목을 신속하게 측정할 수 있으며, 유기물질들이 근적외선 영역에서 스펙트럼을 형성하는 주성분 분석 이외에 물성 특성치인 점도, 혹은 식염같은 무기물질의 분석을 다양한 통계 처리기법으로 측정할 수 있다. 실제적으로 식품산업에서 식염에 관한 연구는 Tim Begley 등의 햄의 식염 측정<sup>(9)</sup>에 관한 보고 등이 있으나 국내에서는 거의 활용되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 식품공장에서의 분석 자동화설비에 관한 실험의 일환으로 근적외 분광분석기를 활용하여 식염 함량 측정 가능성을 마요네즈에서 검토하였으며 여러 가지 수학적 기법중 부분최소 제곱(partial least square : PLS) 회귀법으로 검량식을 작성하였고 습식분석법인 Mohr법<sup>(10)</sup>에 의한 결과와 비교하여 이의 적용가능성을 검토하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

오뚜기식품(주)에서 생산된 마요네즈 제품 2종(후래

Corresponding author: Ik-Soo Cha, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-dong, Dong An-ku, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

시, 골드) 140시료를 선택하여 생산 후 3시간 이내에 시료 전처리 조작없이 검량식 작성과 검량식 검정에 사용하였다.

**식염 측정**

마요네즈의 식염 측정은 증류수에 마요네즈를 용해 후 크롬산칼륨을 지시약으로 사용하여 질산은(AgNO<sub>3</sub>)과 염소(Cl)기를 반응시켜 염화은(AgCl)으로 침전시키고 지시약의 색상변화를 종말점으로 결정하는 Mohr법으로 염소(Cl)의 양을 적정하여 식염으로 환산하였다.

**근적외 분광분석**

근적외 분광분석기는 NIRS 5000 (NIR system, Inc. U.S.A.)을 사용하였으며 표준 시료용기(standard sample cup: Ø38×h 12 mm)에 시료를 넣고 단색광을 투사하였다. 시료에 의해 반사된 빛은 1300~2400 nm 파장영역에서 2 nm 간격으로 측정되어 얻어진 550개의 데이터로 연속스펙트럼을 얻었고 A=Log(1/R)식으로부터 구한 흡광도(A)는 NSAS 소프트웨어(NIR System, Inc. U.S.A)를 사용하여 데이터를 분석하였다.

**검량식 작성**

분석용 140시료중 무작위로 100시료를 취하여 검량식 작성용으로 사용하였고 검량식 평가는 40시료의 시료군을 취하여 작성된 검량식을 검증하였다 식염과 같은 무기성분과 점도 등의 물성 특성키는 지방, 단백질 등의 유기물질이나 물에서 존재하는 C, H, O, N 등의 결합으로 이루어진 특성파장은 없으나 측정된 스펙트럼에서 흡광도의 중첩 등과 같은 범위내의 정보로 간접적으로 측정할 수 있다<sup>(11)</sup>. 이와 같은 성분의 측정은 스펙트럼에서 간접해석에 용이한 다양한 다중변형법<sup>(12)</sup>을 주로 사용하고 있으며 본 실험에서는 근적외 분광분석기에서 사용하는 수학적 모델중 정확도가 높은 것으로 알려진 부분 최소제곱회귀법<sup>(13)</sup>을 이용하여 식염성분을 분석하였다. 검량식은 습식분석과 스펙트럼사이의 수학적 관계를 평가하는 과정이다. Beer's Law에 의하여 Log(1/R)(X)와 습식분석에 의해 측정된 (Y)는 수학적으로 선형이며 다음과 같다.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_p X_p$$

여기에서 β<sub>0</sub>는 검량식의 절편, β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub>, ..., β<sub>p</sub>는 요인변수의 계수를 나타낸다. 검량식 작성은 1~15개의 요인변수를 변화시키면서 교차검증 표준오차(SECV), 중상관계수(R)와 표준오차(SE)로 평가하여 적합한 검량식을 결정하였고 여기서 결정된 검량식에 40시료의

시료군을 적용하여 분석하였을 때 습식 분석값과의 R, 미지 시료의 측정오차(SEP)로 검량식을 평가하여 타당성을 검증하였다.

**결과 및 고찰**

**이화학적 분석에 의한 마요네즈의 식염 분석**

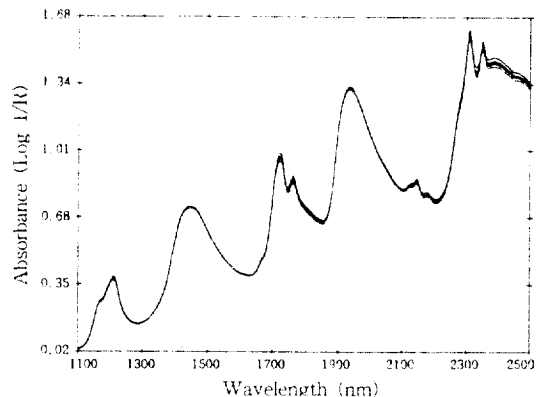
조미식품으로 보편화된 마요네즈중의 식염은 Mohr법<sup>(14)</sup>으로 140시료를 분석하였으며 분석한 결과 및 통계값은 Table 1과 같다.

**검량식 작성**

식염 함량이 1.19~1.42(%)인 시료를 측정하여 log(1/R)형태의 흡광도로 스펙트럼을 작성한 결과는 Fig. 1과 같다. 스펙트럼상에서 마요네즈의 주성분인 수분(1450, 1940 nm), 지방(1725, 1765 nm)의 주피크를 확인할 수 있으나 식염은 근적외선에서 주성분 피크가 존재하지 않는다. 식품중의 수분유래의 흡수 피크가 식염에 의해 영향을 받아 그 shift된 정도로 정량계산을 하는 간접 측정방법도 있으나 함유되어 있는 식염이 저농도이고 그 편차가 적은 마요네즈의 경우에는 부적합한 것으로 평가되었다. 따라서 식염에 대한 검량식은 스펙트럼상에 함유되어 있는 정보를 통계처리하여 검량식을 작성하였다. 통계기법은 PLS회귀법으로 1300~2400 nm 파장영역에서 처리하였으며 4개의

**Table 1. Analytical data (salt) for the calibration and validation data set**

	Use	n	Salt ( % )			
			Mean	SD	Min.	Max.
Salt	Calibration	100	1.276	0.050	1.19	1.42
	Validation	40	1.261	0.052	1.18	1.40



**Fig. 1. Near infrared reflection spectra of mayonnaise**

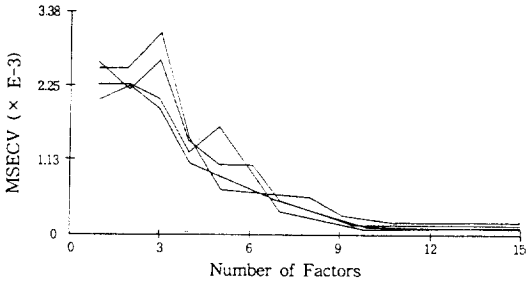


Fig. 2. Mean standard error of cross validation with 4 groups

Table 2. Equation calibration statistics for salt content using partial least squares regression

	MSECV	R	SE
1	0.001	0.1788	0.0462
2	0.001	0.3289	0.0446
3	0.001	0.5296	0.0404
4	0.000	0.7048	0.0340
5	0.000	0.8083	0.0284
6	0.000	0.8335	0.0268
7	0.000	0.9169	0.0195
8	0.000	0.9432	0.0163
9	0.000	0.9715	0.0117
10	0.000	0.9812	0.0096
11	0.000	0.9860	0.0084
12	0.000	0.9902	0.0071
13	0.000	0.9919	0.0065
14	0.000	0.9935	0.0059
15	0.000	0.9949	0.0052

절편 교차검정수(CVNS)로 요인변수를 15개까지 증가시키면서 검량식을 작성하였다. PLS에서 최적 검량식은 SECV 및 SE값이 최소인 요인변수인 것으로 보고 되어 있다<sup>(13)</sup>.

Fig. 2는 각 요인변수에 대한 4개의 SECV의 편차를 나타내고 있으며, Table 2는 각 요인변수에서 작성된 검량식에 의한 분석값과 습식 분석값 사이의 R, SE, 4개의 평균교차 검정오차(MSECV)를 나타내고 있다. Fig. 2에서 요인변수 6까지는 4개 그룹의 MSECV 변동이 심하였으나 7이후 감소하여 10부터는 안정되었다. 이 결과는 요인변수 10이후의 검량식이 적합하다는 것을 나타내고 있으며 Table 2의 검량식 중에서 Fig. 2의 결과에 가장 적합한 요인변수 11과 비교적 안정된 값을 나타낸 요인변수 10, 12를 선택하여 검량식을 작성하였으며 대표적인 안정된 검량식인 요인변수 11의 그림을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 검량식 작성용 100개의 시료를 실험실에서 Mohr법으로 습식 분석한 결과를 X축, NIR 분광분석법으로 측정된 결과를 Y축에 나타내고 있으며 R값

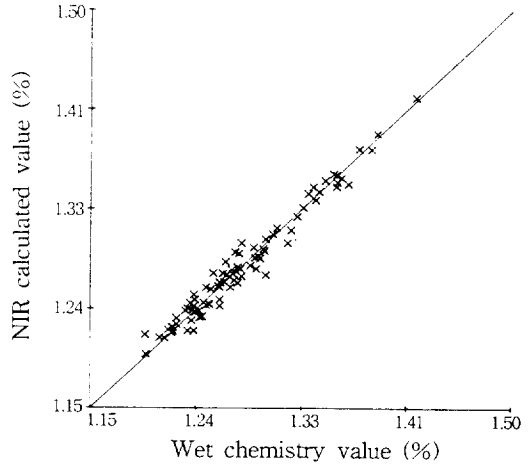


Fig. 3. Relationship between NIR calculated value for calibration set and wet chemistry value

Table 3. Result of the validation for determining the content of salt in mayonnaise

	Bias	R	SEP
Factor 10	-0.00450	0.934	0.0183
Factor 11	-0.00538	0.946	0.0167
Factor 12	-0.00546	0.941	0.0173

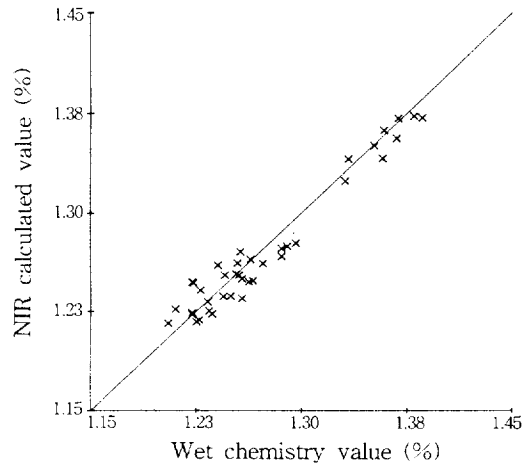


Fig. 4. Wet chemistry value versus NIR calculated value by PLS calculated model

0.9860, SE값 0.0084로 높은 상관관계와 매우 낮은 표준오차의 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

검량식 평가

NIR 분광분석법으로 얻은 3종의 검량식(요인변수 10, 11, 12)을 사용하여 검정용 시료 마요네즈 40점에 적용한 결과는 Table 3과 같다. 3개의 검량식, 모

두 Bias의 절대값이 0.1이하, R값이 0.93이상, SEP가 0.019이하로 안정되어 있음을 알 수 있었으며 특히 요인변수 11의 경우, R 및 SEP가 0.946, 0.0166으로 3개의 검량식 중에서 가장 우수한 것으로 평가되었다.

Fig. 4는 요인변수 11을 사용하여 Mohr법으로 습식 분석한 식염농도에 대한 NIR로 분석한 식염농도를 나타내고 있다. Fig. 3, 4에서 데이터의 분포가 2개의 group으로 나타나고 있는데 이것은 오투기 마요네즈의 제품 2종(후레시, 골드)을 시료로 사용한 결과로 본 연구에서 얻어진 결과는 2종의 제품에 모두 적용이 가능한 검량식임을 알 수 있었다.

## 요 약

비파괴적이고 신속분석이 가능한 근적외 분광분석법으로 마요네즈의 식염분석을 시도하였다. 식염은 근적외선영역에서 주성분 피크가 존재하지 않음으로 식염 함량을 다양한 통계처리 기법중에 PLS회귀법을 사용하여 100시료로 검량식을 작성하였다. 1~15개 요인변수를 사용하여 작성된 검량식 중에서 최소값의 SECV, SE를 갖는 3개의 검량식(요인변수: 10, 11, 12)을 선택하였다. 이 검량식들을 독립된 40시료의 검증용 시료에 적용시켜 검정한 결과, 요인변수 11의 검량식이 R 0.946, SEP 0.0166%로 가장 우수하게 평가되었다. 이 결과로부터 마요네즈의 식염분석이 근적외 분광분석법으로 측정 가능함을 확인할 수 있었다.

## 문 헌

1. Ben-Gera, I. and Norris, K.H.: Determination of moisture content in soybeans by direct spectrophotometry. *Is-*

*rael J. Agric. Res.*, **18**, 125 (1968)

2. Ben-Gera, I. and Norris, K.H.: Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products. *J. Food Sci.*, **33**, 64 (1968)

3. Butler, W. L. and Norris, K.H.: The spectrometry of dense light-scattering material. *Arch. Biochem. Biophys.*, **87**, 31 (1960)

4. Massies, D.R. and Norris, K.H.: Spectral reflectance and transmittance properties of grain in the visible and near infrared. *Trans. Amer. Soc. Agric. Eng.*, **8**, 598 (1965)

5. Norris, K.H. and Butler, W.L.: Techniques for obtaining absorption spectra on intact biological samples. *IRE Trans. on Biomed. Elec.*, **8**, 153 (1961)

6. Norris K.H. and Rowan, J.D.: Automatic detection of blood in eggs. *Agric. Eng.*, **43**, 154 (1962)

7. Norris, K.H.: Report on the design and development of a new moisture meter. *Agric. Eng.*, **45**, 370 (1964)

8. Miller, R.G.J. and Willis, H.A.: Quantitative analysis in the 2nd region applied to synthetic polymers. *J. Appl. Chem.*, **6**, 385 (1965)

9. Begley, T.H., Lanza, E., Norris, K.H. and Hruschka, W. R.: Determination of sodium chloride in meat by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 984 (1984)

10. 조덕제, 김우홍, 채수규, 홍종만 : 식품분석. 지구문화사, 서울, p.148 (1992)

11. Barnes, R.J., Dhanoa, M.S. and Lister, S.J.: Correction to the description of standard normal variate (SNV) and de-trend(DT) transformation in practical spectroscopy with applications in food and beverage analysis. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 772 (1989)

12. Shenk, J.W. and Westerhaus, M.O.: Population structuring of near infrared spectra and modified partial least square regression. *Crop. Science*, **31**, 1548 (1991)

13. Martens, H. and Naes, T.: Multivariate calibration by data compression. In *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, Williams, P. and Norris, K.H. (ed.), American Association of Cereal Chemists, Inc., St., Paul, p.57 (1989)

(1995년 7월 10일 접수)