

# 전자 혀를 이용한 식품의 판별 분석

## Application of Electronic Tongue to Discrimination Analysis of Foods

배영민*	김남수**	조용진**	박인선**	조성인***
정회원	정회원	정회원		정회원
Y. M. Bae	N. S. Kim	Y. J. Cho	I. S. Park	S. I. Cho

### 1. 서론

바이오센서는 특정 물질과 선택적으로 결합하여 전기 신호를 발생시킬 수 있는 소자로 구성되어 있다. 감응 물질에 따라 효소 센서, 미생물 센서, 항원/항체 반응을 이용한 센서들이 있으며, 분석 대상 물질에 대해서 선택적으로 감응한다. 따라서, 바이오센서는 특정 물질의 정량에는 우수한 성능을 발휘하고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 향기, 주류, 음료 등의 다양한 성분이 혼합되어 있는 시료들은 각 성분의 복합적인 영향에 의해서 품질이 표현되기 때문에, 바이오센서의 적용은 한계를 가지고 있다.

근래에 들어서는 다양한 성분들이 복합된 대상체의 판별 및 인식 분야에 센서 어레이(sensor array)의 적용이 대안으로 연구되고 있다(Toko, 1996). 식품의 맛을 판별할 수 있는 전자 혀(electronic tongue)는 센서 어레이와 데이터 처리부로 구성된다. 센서 어레이는 인간의 혀에 해당하며, 분석 대상의 각 성분들에 대해서 비선택적으로 반응할 수 있는 감응 소자들로 구성된다. 고분자 막에 여러 종류의 지질(lipid)를 도핑한 지질막 전극의 단맛, 쓴맛 물질에 대한 감응 특성에 관한 연구가 보고되었으며, 여러 가지 물질로 구성된 유리 전극의 어레이가 감응 소자가 제안되었다. 또한, Bae과 Cho (2002)는 고분자 막에 여러 가지 전기 활성 물질을 도핑한 고분막 전극(polymer membrane electrode)을 구성하고 이들에 대한 신맛과 짠맛 물질들에 대한 감응 특성을 분석하였다. 고분자 막 전극은 전위차 법에 기반하여, 고분자 막에 도핑되는 전기 활성 물질과 시료 상의 전해질 물질 간의 전기 화학 반응을 통해 막 전위차의 변화를 발생시킨다. 감응 소자로서의 고분자 막은 제조가 간단하고 전기 활성 물질을 변경함으로써 전해질 물질에 대한 감응 특성을 변경할 수 있으며, 전위차 법을 기반으로 하기 때문에 소형화가 가능하다. 전기 활성 물질로는 이온 담체(ionophore), 이온 교환체(ion exchanger) 등이 있으며, 고분자 막 이온 선택성 전극(ion-selective electrode, ISE)의 이온 감응 물질들로 널리 이용되고 있으며, 고분자 막의 전해질 물질에 대한 다양한

---

\* 서강대학교 산업기술연구소

\*\* 한국식품개발연구원

\*\*\* 서울대학교 생물자원공학부

감응 특성 부여한다.

데이터 처리부는 두뇌에 해당하는 부분으로 센서 어레이로부터의 신호를 적절히 가공하여 필요한 정보를 추출할 수 있는 다변량 해석 기법(multi-variate analysis)이 적용된다. 일반적으로 이용될 수 있는 다변량 해석 기법으로는 다중 회귀 분석, 주성분 분석, 판별 분석 등의 통계적인 기법과 신경회로망의 인공 지능 기법이 있다.

전자 혀의 응용 분야로는 액상 식품의 맛 정량화와 여러 가지 물질이 혼합되어 있는 식품의 판별 및 인식이 있다. 액상 식품의 맛 정량화 연구는 식품의 신맛 또는 짠맛의 정도를 수치화하는 작업으로서 식품의 맛의 객관적인 제어를 가능하게 한다. 식품의 판별 및 인식은 식품 재료 또는 공정 및 환경의 변화에 따른 식품의 맛의 차이를 판별하고 인식함으로써, 균일한 맛 품질을 가진 식품을 생산하는데 응용될 수 있다.

본 연구에서는 전자 혀 시스템을 이용한 응용 가능성 평가를 위한 연구를 수행한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 고분자 막 제조

본 연구에서 이용된 8가지의 전기 활성 물질의 목록이 표 1에 제시되어 있다. Craggs (1974) 등이 제안한 방법에 따라 고분자 막을 제조하였다. 전기 활성 물질, 가소제(placitizer), PVC를 1:66:33의 질량 비로 계량한 후에 유기 용매인 tetrahyrdofuran(THF, Sigma Co.)에 녹여서, 주조 용액(casting solution)을 만든 후에, 링 타입의 틀에 성형하였다. 24시간 이상 동안 상온에서 유기 용매를 증발시킴으로써 고분자 막을 제조하였다. 제작된 고분자 막의 두께는 약 300 $\mu$ m이며, 유리병에 담아 저장하였다.

Table 1 List of electro active materials doped in polymer membranes

No.	Name	Manufacturer
1	Valinomycin	Sigma Co.
2	Calix[4]arene (4-tert-Butylcalix[4]arene-tetraactaic acid tetraethyl ester)	Fluka Chemie AG
3	MDE (Monensin decyl ester)	"
4	Nonactin	"
5	TDDA (tridodecylamine)	"
6	TDMA (Tridodecylmethyl ammonium Chloride)	"
7	Mn prophyrin (meso-Tetraphenylporphyrin Manganese(III)-Chloride)	"
8	TOMA (Trioctylmethyl ammonium Chloride)	"

### 2.2 막 전위차 계측 장치

고분자 막에서 발생하는 막 전위차의 변화를 계측하기 위해서, 그림 1과 같은 장치를 구

성하였다. 상용 전극체(Phillips IS-561; Glasblaserei Moller, Zurich)에 고분자 막을 장착함으로써 고분자 막 전극을 완성하였다. 내부 전해질 용액으로는 0.1M NaCl 수용액, 0.1M KCl 수용액, 0.195M sodium phosphate dibasic-0.0305M sodium phosphate monobasic-0.015M NaCl 등이 이용되었다. 고분자 막 전극과 기준 전극(double junction reference electrode, Orion Co., USA)은 고입력 증폭 장치에 연결되며, 증폭된 신호는 다채널 A/D 보드(AT-MIO-16E-10, National Instrument Co.)을 통해 컴퓨터에 저장되었다. LabView 5.0(National Instrument Co.)를 이용하여 계측 소프트웨어를 제작하였다.

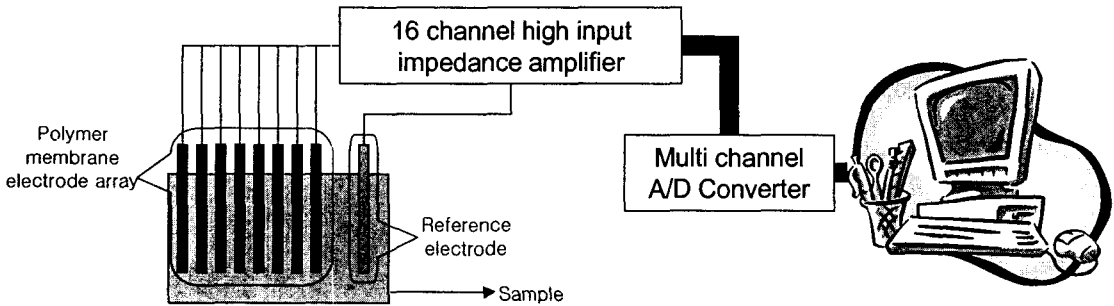


Fig. 1 System for measuring the membrane potential

### 2.3 전자 혀의 응용 가능성 평가

위에서 개발된 전자 혀 시스템을 이용한 과일 음료의 판별 가능성 평가를 위한 실험을 수행하였다. 매실 주스 3종, 오렌지 주스 3종, 그리고, 감귤 주스 2종을 시중에서 구입하였으며, 이를 시료에 대한 전자 혀의 감응 데이터를 획득하였다. 예비 실험에서 회석시키지 않은 시료의 경우, 막 표면에 당분 등의 흡착되어 막의 안정적 전위차 발생을 방해하고, 지속적인 전위차 드리프트(drift)를 발생시켰다. 따라서, 시료에 증류수를 첨가하여 30% 회석시켰다. 시료 당 2분 간 반응시켰으며, 시료와 시료 실험의 사이에는 증류수에 5분가 담가 두면서 막을 세척하였다.

한편, 백김치를 대상으로 하여, 저장 시간에 따른 전자 혀의 감응을 측정하였다. 시중에서 당일 제조한 백김치를 구입하였고, 4℃에 저장하면서 하루 간격으로 전자 혀의 감응 양상을 획득하였다. 백김치의 즙(juice)을 추출하였으며, 30%로 회석시켰다. 전자 혀를 2분간 반응시켰으며, 시료마다 5분가 증류수로 세척하였다.

전자 혀로부터 획득된 센서 어레이의 데이터에 주성분 분석(Principal Component Analysis, PCA)을 Matlab 5.0(MathWork Co., USA)을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 활용되는 전자 혀 시스템의 센서 어레이는 수용액 속에 들어 있는 전해질 물질에 대해 감응할 수 있는 고분자 막으로 구성되어 있다. Valinomycin, MDE, calix[4]arene, 그리고 nonactin 막들은 양이온에 감응하며, TDMA, TOMA, 그리고, Mn

porphyrin 등은 음이온에 감응한다. 그리고, TDDA는 수용액 속의 수소 이온들에 감응한다 (Bae와 Cho et al., 2002). 한편, 맛의 4원미(primary tastes) 중 짠맛은 주로 수용액 속의 염들에 기인하고, 신맛은 수소 이온들에 의해서 발현된다. 따라서, 고분자 막으로 구성된 센서 어레이를 통해 수용액 속의 짠맛과 신맛들에 대한 정보를 추출할 수 있으며, 신맛과 짠맛을 위주로 하는 식품의 분석에 전자 혀 시스템을 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 전자 혀를 이용하여 과일 음료의 판별 분석 및 김치의 숙성의 모니터링에 적용하였으며, 이들에 대한 전자 혀 시스템의 분석 결과를 제시한다.

### 3.1 과일 음료 판별

8 종의 과일 음료 시료에 대한 전자 혀의 감응 데이터에 대해서 주성분 분석을 수행하였다. 주성분 분석 전에 각 센서의 신호들에 대해서 정규화(normalization)을 수행하였다. 이들 정규화된 데이터에 대한 주성분 분석을 수행하였으며, 제 1 주성분과 제 2 주성분이 전체 데이터 변이의 68.5, 21.5%를 각각 설명하는 것으로 나타났다. 그림 2은 제 1 주성분과 제 2 주성분으로 이루어지는 공간 상에 각 시료의 맵핑 결과를 보여 준다. 제 1 주성분들만으로도 각 시료들의 구분하는 것으로 나타났으며, 오렌지 주스나 매실 주스에 비해서 감귤 주스의 제 2 주성분 값이 큰 것으로 나타났다. 특히, 오렌지 주스나 감귤 주스는 원료의 유사성으로 인해, 색, 향, 맛이 유사하지만, 전자 혀를 이용하여 이들의 맛 차이를 판별할 수 있었다.

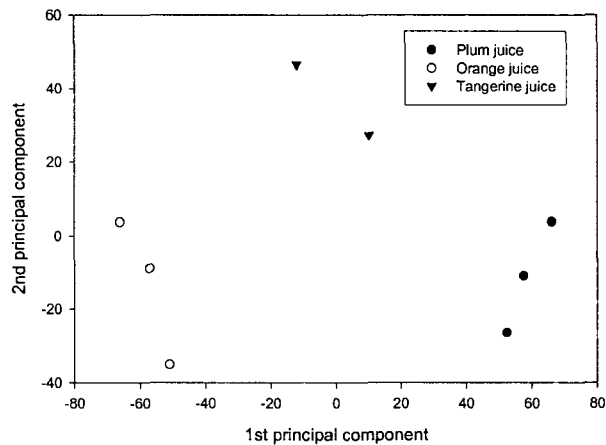


Fig. 2 . Separation of plum, orange, and tangerine juices in principal component space.

### 3.2 김치 숙성 모니터링

김치의 맛은 김치를 제조할 때 소요되는 재료와 숙성 조건들에 의해서 결정되며, 대표적인 김치 맛의 인자로는 젖산(lactic acid)이 있다. 기존의 연구 결과에 의하면, 젖산의 양은

김치에 포함되어 있는 염과, 숙성 온도, 숙성 시간에 따라 변하며, 0.4~0.7%의 양이 식용으로 가능한 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 염과 숙성 온도를 고정시킨 상태에서 숙성 시간에 따른 전자 혀 시스템의 감응 양상을 측정하였으며, 데이터의 분석 결과와 총산도와 의 관계를 구하고자 하였다. Fig. 3은 김치의 저장 시간에 따른 전자 혀의 개별 감응 소자의 막 전위차 변화 양상이다. 저장 시간의 증가에 따라 전반적으로 막 전위차 증가하는 것으로 나타났다. 원리적인 면에서, 음이온 선택성 감응 소자의 경우 음이온의 증가에 따라 막 전위차 감소하는 경향을 보이지만, 본 실험에서는 작은 값이지만 증가하고 있다. 이러한 이유로는 김치가 숙성됨에 따라 발생하는 수소 이온이 막에 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다.

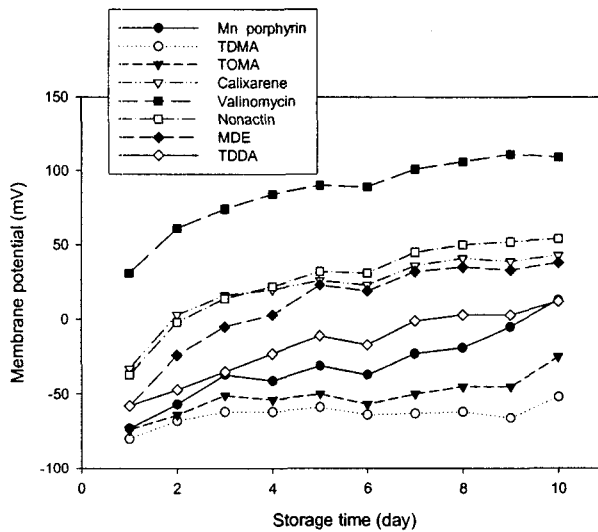


Fig. 3. Changes of each membrane potential according to the aging time of paek kimchi at 4°C.

위의 실험 데이터에 대해서 정규화 및 주성분 분석을 수행하였다. 전체 막의 감응 결과에 대한 주성분 분석 결과, 저장 시간, 또는 총 산도와는 낮은 상관 관계를 가지는 것으로 나타났다. 따라서, 음이온 선택성 막 (데이터 1) 과 양이온 선택성 막 (데이터 2)의 두가지 데이터 집단으로 나누고, 데이터 1 과 데이터 2에 대해 각각 주성분 분석을 수행하였다. Fig. 4는 데이터 1을 이용한 주성분 분석 결과이다. 제 1 주성분이 전체 데이터 변이의 98%를 설명하는 것으로 나타났으며, 저장 시간과 높은 상관 관계를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이에 비해, 제 2 주성분은 전체 데이터 변이의 1.2%만을 설명하고 저장 시간과도 낮은 상관관을 보이고 있다. 우리는 저장 시간 별 김치의 총산도를 측정하였으며, 그 결과가 Fig 4.에 제시되어 있다. 제 1 주성분은 김치의 총산도가 증가함을 확인할 수 있다. 고분자 막 센서 어레이의 TDDA 막은 수용액 속의 수소 이온에 감응하기 때문에, 총 산도와는 높

은 상관 관계를 나타낸 것으로 판단되었다.

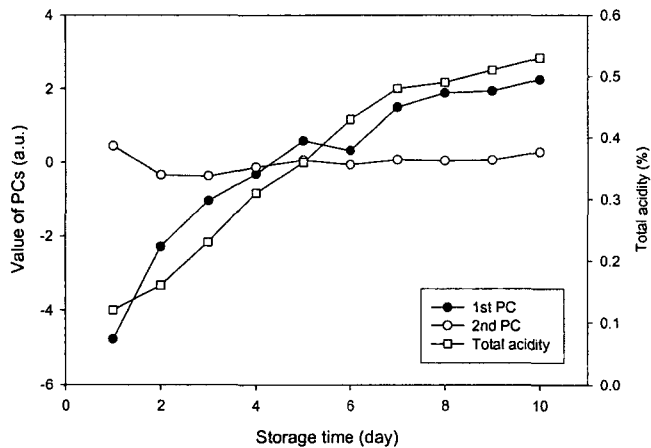


Fig. 4. Change of PCs based on membrane potential of cation-selective polymer membrane according to the aging time of paekkimchi.

#### 4. 요약 및 결론

8종의 고분자 막 센서 어레이로 구성된 전자 혀 시스템을 이용하여 식품 분석의 적용 가능성을 연구하였다. 매실 주스 3종, 오렌지 주스 3종, 감귤 주스 2종에 대해서 전자 혀를 적용시켰으며, 주성분 분석을 통해 원료에 따른 맛의 판별이 가능함을 확인하였다.

또한, 백김치의 숙성 시간에 따른 전자 혀의 감응 양상을 획득하였으며, 숙성 시간과 전자 혀의 주성분 분석 결과의 상관 관계를 분석하였다. 특히, 김치의 숙성 기간 판정의 주요 인자인 총산도의 변화와 전자 혀의 감응 결과와는 높은 상관 관계를 가짐을 확인하였다. 따라서, 전자 혀 시스템을 식품의 판별 분석 및 모니터링 분야에 적용할 수 있을 것으로 사료되었다.

#### 5. 참고문헌

1. Bae, Y. M., and Cho, S. I. Cho. 2002. Response of Polymer Membranes as Sensing Elements for an Electronic Tongue. TRANSACTIONS OF THE ASAE 45: 1511-1518.
2. Craggs, A., G. J. Moody, and J. D. R. Thomas. 1974. PVC matrix membrane ion-selective electrodes, Journal of Chemical Education 51 (8) : 541-544.
3. Toko, K. 1996. Taste sensor with global selectivity, Materials Science and Engineering C 4: 69-82.