ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI https://doi.org/10.11001/jksww.2023.37.6.425

전자혀 및 다변량 분석법을 활용한 먹는물의 구별 방법

Discrimination of the drinking water taste by potentiometric electronic tongue and multivariate analysis

김은주[1] · 황태문[1] · 구재욱[1] · 송재용[2] · 박홍경[3] · 남숙현[1*]
Eunju Kim[1] · Tae-Mun Hwang[1] · Jae-Wuk Koo[1] · Jaeyong Song[2] · Hongkyeong Park[3] · Sookhyun Nam[1*]

[1]한국건설기술연구원 환경연구본부
[2]인천광역시 보건환경연구원
[3]인천시 상수도사업본부 맑은물연구소
[1]Institute of Civil Engineering and Building Technology, The Department of Land, Water and Environment Research
[2]Incheon Institute of Public Health and Environment
[3]Water Quality Institute Waterworks Headquarters Incheon Metropolitan City

ABSTRACT

Organoleptic parameters such as color, odor, and flavor influence consumer perception of drinking water quality. This study aims to evaluate the taste of the selected bottled and tap water samples using an electronic tongue (E-tongue) instead of a sensory test. Bottled and tap water's mineral components are related to the overall preference for water

Received 15 November 2023, revised 27 November 2023, accepted 11 December 2023.

*Corresponding author: Sookhyun Nam (E-mail: fpnsh@kict.re.kr; Fax. 82-31-910-0291, Tel. 82-31-910-0593)

1 김은주 (수석연구원) / Eunju Kim (Senior Researcher)
경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223
283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

1 황태문 (선임연구위원) / Tae-Mun Hwang (Senior Research Fellow)
경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223
283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

1 구재욱 (전임연구원) / Jae-Wuk Koo (Research Specialist)
경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223
283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

2 송재용 (질병연구부장) / Jaeyong Song (Director of Disease Research Department)
인천광역시 중구 서해대로 471, 22320
471, Seohae-daero, Jung-gu, Incheon 22320, Republic of Korea

3 박홍경 (지방환경연구사) / Hongkyeong Park (Environmental Researcher)
인천광역시 부평구 부평대로 332, 21316
332, Bupyeong-daero, Bupyeong-gu, Incheon 21316, Republic of Korea

1 남숙현 (수석연구원) / Sookhyun Nam (Senior Researcher)
경기도 고양시 일산서구 고양대로 283, 10223
283, Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 311-324
pp. 325-334
pp. 335-345
pp. 347-361
pp. 363-373
pp. 375-382
pp. 383-394
pp. 395-408
pp. 409-423
pp. 425-435
pp. 437-446
pp. 447-456

taste. Contrary to the sensory test, the potentiometric E-tongue method presented in this study distinguishes taste by measuring the mineral components in water, and the data obtained can be statistically analyzed. Eleven bottled water products from various brands and one tap water from I city in Korea were evaluated. The E-tongue data were statistically analyzed using multivariate statistical tools such as hierarchical clustering analysis (HCA), principal component analysis (PCA), and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The results show that the E-tongue method can clearly distinguish taste discrimination in drinking water differing in water quality based on the ion-related water quality parameters. The water quality parameters that affect taste discrimination were found to be total dissolved solids (TDS), sodium (Na+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sulfate (SO_4^{2-}), chloride (Cl^-), potassium (K^+) and pH. The distance calculation of HCA was used to quantify the differences between 12 different types of drinking water. The proposed E-tongue method is a practical tool to quantitatively evaluate the differences between samples in water quality items related to the ionic components. It can be helpful in quality control of drinking water.

Key words: Drinking water, Electronic tongue, Multivariate analysis, Taste discrimination

주제어: 먹는물, 전자혀, 다변량 분석, 맛 구별 방법

1. 서 론

먹는물의 품질관리에서 중요한 지표인 관능 특성은 소비자의 평가와 선택에 영향을 미치는 필수 요소가 되었다 (Dietrich et al., 2015). 전 세계적으로 먹는물의 맛에 대한 관리는 감각에 의한 평가 방법(Analysis of sensory)에 의존하고 있으며 (Koster, 1981; Krasner, 1988), 훈련된 패널리스트를 통해 평가하고 있는데 (Platikanov et al., 2017), 패널리스트들이 시료의 맛을 본 후 시료간의 유의미한 차이를 식별하거나, 선호도나 만족도를 기준으로 시료의 순위를 정해 분류하는 방법 등이 있다 (APHA, 2005; CEN, 2006). 그러나, 감각에 의한 평가 방법은 시간이 많이 걸리고 비용도 많이 들며, 훈련받은 패널리스트라도 여러 생리적, 경제적, 개인적인 문제에 의해 영향을 받을 수 있는데, 패널리스트가 맛에 대해 민감하거나 건강하지 않은 상태에서는 적합한 시험평가를 수행할 수 없다. 인간의 인식은 시간이나 사람에 따라 일정하지 않으며 (Lawless, 1995), 먹는물의 맛을 평가하는데 있어 소그룹 패널로는 신뢰할 수 없는 결과를 얻을 수 있다 (Teillet et al., 2010).

국내 '먹는물수질공정시험기준(2018)'에 제시된 먹는물의 맛을 측정하는 방법은 측정자간 개인차가 심하므로 최소 2명 이상이 참여하여, 시료 200 mL를 비커에 넣고 온도 40℃～50℃ 조건에서 시료의 맛을 측정하여 '있음', '없음'으로 구분하는 것으로 규정되어 있어 주관적인 판단으로 맛을 평가하고 있다. 이러한 방법은 먹는물의 맛을 관리하기 위해 일상적인 작업이며, 잦은 빈도로 분석해야한다. 또한, 상수 관망에서 발생할 수 있는 다양한 수질 사고 또는 이상 발견시, 시료의 안전성이 확보되지 않은 대량으로 접수된 시료에 대하여 시험평가를 수행할 수 없다. 상수도 수질 민원에는 맛과 냄새 등을 포함한 심미적 항목에 대한 민원이 꾸준히 이어지고 있기 때문에 감각에 의한 평가 방법은 비용을 감당할 수 없으며, 객관적인 자료로 제시하기 어렵다. 따라서, 사람의 감각에 의한 평가 방법을 자동화하고 더 저렴한 가격으로 간단하게 접근 가능한 분석 방법이 큰 관심을 끌고 있다.

최근에는 전자혀(Electronic tongue)가 인간의 감각 테스트의 대체 방법으로 사용되고 있으며, 많은 연구자와 산업계에서 관심사가 되었다 (Cho and Moazzem, 2022; Capitán et al., 2019). 전자혀는 식품 및 음료의 품질을 평가하기 위해 개발되었으며, 사람의 감각에 의한 평가 방법과 비교하여 더 높은 객관성과 시간에 따라 변함없는 반응으로 분석을 수행한다. 전자혀는 맛의 특성을 분석하는데 사용할 수 있는 가장 많이 연구된 도구 중 하나이며, 다양한 화학센서로 구성된 분석기기로 적절한 패턴 인식기술을 이용하여 용액의 복잡한 구성을 정량적 및 정성적으로 인식할 수 있도록 개발되었다 (Iliev et al., 2006; Vlasov et al., 2000; Winquist, 2008).

현재까지 수질 모니터링을 위해서는 조류에 의해 발생될 수 있는 2-Methylisoborneol와 Geosmin을 구별하고 (Braga et al., 2012; Nam et al., 2023), 박테리아의

양을 구분하였으며 (Ghrissi et al., 2021), 조류 독소를 검출하는데 사용되었다 (Heras et al., 2010; Lvova et al., 2016).

액체 식품의 경우 음료 및 차의 맛을 구별하는 매우 간단한 도구로 활용 가능함을 입증하였고 (Gallardo et al., 2005; Kovacs et al., 2011; Yaroshenko et al., 2014), 특정 맛에 대한 특징을 구별하기 위해 올리브 오일 (Dias et al., 2014) 와인 (Ouyang et al., 2014) 및 맥주 (Rudnitskaya et al., 2009) 등에 사용하였다.

먹는물의 맛 분석을 위해 보고된 문헌은 몇 편의 논문으로 제한되어 있으며, 국내에서는 아직 연구사례가 없다. 전자혀 분석은 6가지 향미 미네랄 워터 시료를 훈련된 패널과 비교하였으며 (Sipos et al., 2012), 6개의 천연 미네랄워터, 2개의 수돗물 및 삼투수를 포함하는 9개의 물 시료를 구별하였으며 (Máñez et al., 2005), 6가지 주요 이온(Chloride, Nitrate, Hydrogen carbonate, Sulfate, Sodium, Calcium, Magnesium)을 간단한 선형모델을 통해 정량적으로 측정할 수 있었고 (Cuartero et al., 2022), 3개의 서로 다른 지역과 7개의 서로 다른 브랜드 생수와 튀니지 수돗물의 차이를 명확하게 표현할 수 있었다 (Sghaier et al., 2009).

전자혀 데이타는 주성분 분석(Principal component analysis; PCA), 판별함수분석(Discriminant factorial analysis; DFA) 및 선형판별분석(Linear discriminant analysis; LDA)을 통해 구별할 수 있다 (Kovacs et al., 2009; Sghaier et al., 2009; Sipos et al., 2012).

전자혀는 이전 연구에서 수질 모니터링, 식품의 품질 및 먹는물의 맛 구별 도구로서의 가치가 있음을 입증하였다. 특히 이 방법은 먹는물의 맛에 대한 품질관리 및 평가에 객관적으로 유용할 수 있고, 대량의 시료 등을 관리하는데 비용 및 시간 절약면에서 큰 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 국내에서 판매중이 생수와 특정 도시의 수돗물을 분석하여 시료의 차이를 구별하는데 수질 항목과 연계하여 분석하고, 시료간 차이를 정량적으로 구별하는 방법을 제안하였다. 또한, 전자혀 데이터는 다변량 분석(Multivariate analysis)으로 결과를 해석하기 때문에 통계분석에 대한 어려움이 있어, 쉽게 사용할 수 있는 상용화된 통계툴을 활용하였다. 이러한 방법은 먹는물의 품질 관리를 위해 신속하고, 간단하고, 저비용의 강력한 방법으로 시료를 객관적으로 구별하는 자료로 제공될 수 있다.

2. 연구방법

2.1 전자혀 측정시스템

본 연구에 사용된 전자혀(a-ASTREE, Alpha MOS. Toulouse, France)는 16개 샘플을 측정할 수 있는 오토샘플러로 구성되어 있다. Alpha MOS에 의해 정의된 7개의 센서(AHS, PKS, CTS, NMS, CPS, ANS, SCS)로 구성되어 있는데 화학적 액체 센서(Chemical field-effect transistor; ChemFET)와 전기전도도(Potentiometric) 측정 조합 센서이다. 전자혀 데이타는 7개 센서의 전위차로 측정된다. 전자혀의 측정시간은 일반적으로 샘플당 약 2분이며 세척주기는 1분이다. 센서의 재현성을 위해 10번씩 측정하여, 마지막 측정값 3개를 분석에 사용하였다.

2.2 시료 준비

전자혀에 사용되는 7개 센서는 기본 맛에 대한 민감도가 서로 다르다. 7가지 센서의 5가지 기본맛에 대한 민감도를 테스트하기 위해 관능 패널에 사용되는 이전연구를 참조하여 테스트하였으며, Table 1에 나타냈다 (Beullens et al., 2008; Liu et al., 2012). 모든 시약(Sigma-Aldrich Co., USA)은 99% 이상 순도를 사용하였으며, 농도별로 제조하여 테스트하였다. 또한, 한국에서 판매하고 있는 11가지 브랜드((DW-1～DW-11)의 생수와 I시의 수돗물(Tap)을 분석에 사용하였다.

Table 1. Sensory attributes as determined by sensor test

No	Taste	Substances
1	Sourness	Citric acid
2	Saltiness	NaCl
3	Sweetness	Glucose
4	Bitterness	Caffeine
5	Umami	L-arginine

2.3 수질 분석

물의 수질 분석은 다음 장비를 사용하였다. 총유기탄소(Total organic carbon; TOC)는 총유기탄소 분석기(Shimadzu TOC-VCPH, Japan)로 분석하였고, 염소 농도는 DPD(N,N-dimethyl-p-phenylenediamine, HACH, USA) 시약과 분광광도계(UV-vis spectrometer, DR5000,

HACH, USA)를 이용하여 분석하였다. UV254는 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer, DR5000, HACH, USA)로 측정하였다. pH와 총용존성고형물질(Total dissolved solids; TDS)은 pH 및 TDS 미터(ORION STAR A221, Thermo, USA)를 사용하였다. 탁도는 탁도계(2100N, HACH, USA)로 측정하였으며, 이온은 이온크로마토그래토그래피(Ion chromatography, ICS-3000, Thermo, USA)로 측정하였다.

2.4 다변량 통계분석

다변량 통계분석들은 수질 및 전자혀 데이터 분석에 사용되고 있다 (Arfao et al., 2021). 전자혀 분석 데이터는 PCA 분석을 통해 시각적으로 표출하였다. PCA는 여러 개의 변수들로 이루어진 데이터를 몇 개의 주성분(PC)이라는 새로운 변수로 축소하여 나타내는 다변량 분석 기법이다 (Callén et al., 2022). PCA는 데이터 세트를 조사하는데 사용할 수 있는 가장 강력한 탐색 데이터 분석 도구 중 하나이며, 첫 번째 주성분으로 전체 변동을 가장 많이 설명할 수 있도록 하고, 두 번째 주성분으로는 첫 번째 주성분과는 상관성이 낮아서 첫 번째 주성분이 설명하지 못하는 나머지 변동을 정보의 손실없이 가장 많이 설명할 수 있도록 변수들의 선형조합을 만들게 된다. 패턴인식툴인 부분최소자승 판별분석(Partial least squares discriminant analysis; PLS-DA)의 PLS-DA는 부분최소제곱(PLS) 회귀분석법과 선형판별분석(Linear discriminant analysis; LDA)을 결합한 버전이다. PLS-DA를 통해 수질항목에 영향을 주는 센서의 민감도를 검토하기 위해 변수중요도척도(Variable Importance in Projection; VIP)를 산정하였다. VIP 제곱값의 평균이 1이므로 일반적으로 1보다 큰 VIP 값을 가지면 유의한 변수로 본다 (Wold et al., 2001). VIP를 이용한 변수 선택 방법은 맛을 평가하는 방법 매우 유용한 것으로 나타난바 있다 (Platikanov et al., 2017). LDA는 종속변수의 클래스를 가장 잘 분류할 수 있는 독립변수들의 선형결합을 찾는 기법이다 (Aminu and Ahmad; 2020). 또한, 분석 대상 시료들의 맛의 차이를 구분하는 방법은 군집분석(Cluster analysis)에서 이상치 식별에 사용되는 계층적 군집 분석(Hierarchical cluster analysis; HCA)을 사용하였다 (Belkhiri and Mouni, 2014). HCA에서 정의된 항목 중 유클리디안 거리공식(Ward's method using Euclidean distances)을 활용였는데, 이 방법은 정의된 측정항목을 사용하여 모든 샘플 간의 거리를 계산한다. PC1 점수(p_1, p_2,..., p_n)와 PC2 점수(q_1, q_2,..., q_n)의 거리를 구하며 식 (1)로 표현된다 (Ward, 1963). 데이터의 통계 분석은 간단한 프로그램인 Origin 2020b software (OriginLab Co., USA)를 사용하였다.

$$d(p,q) = d(q,p) = \sqrt{(q_1 - p_1)^2 + (q_2 - p_2)^2 + \ldots + (q_n - p_n)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (q_i - p_i)^2} \quad (1)$$

3. 결 과

3.1 센서 민감도 테스트

5가지 기본맛 Citric acid, NaCl, Glucose, Caffeine 및 L-arginine을 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 mg/L로 제조하여 테스트하였다. PCA, PLS 및 LDA 기법을 사용하여 5가지 기본맛에 대한 전자혀 분석한 결과는 Table 2와 Fig. 1과 같다. Citric acid의 PCA 분석결과 PC1(94.59%)으로 설명할 수 있었으며, 서로 중첩(Overlay)이 발생되지 않아 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 mg/L 농도의 맛을 구별할 수 있는 것으로 나타났다. 센서의 PC1 Score는 AHS(0.383), PKS(0.371), CTS(0.377), NMS(0.382), CPS (0.381), ANS(0.369) 및 SCS(0.379)이다.

PLS의 결과 VIP가 1.0을 기준으로 도출한 Citric acid에 민감한 센서는 CTS(1.00), NMS(1.09), CPS(1.02) 및 SCS(1.04)로 나타났다. LDA 결과 R^2 값이 0.99로 Citric acid의 신맛(Sourness)을 정확하게 구별하는 것으로 나타났다.

NaCl의 PCA 분석결과 저농도 0.1, 0.5, 1 mg/L에서 중첩이 발생되었으며, 2, 5, 10 및 20 mg/L 농도만 구별할 수 있었다. PCA 분석결과 PC1(60.89%)과 PC2 (24.45%)로 설명할 수 있었다. 센서의 PC1 Score는 AHS(0.170), PKS(0.172), CTS(0.477), NMS(0.468), CPS(0.467), ANS(-0.189) 및 SCS(0.479)이다. NaCl에 민감한 센서는 CTS(1.22), NMS(1.13), CPS(1.21) 및 SCS(1.20)로 나타났다. LDA 결과 R^2 값이 0.99로 NaCl의 짠맛(Saltiness)을 정확하게 구별할 수 있었다.

Glucose의 PCA 분석결과 고농도 5, 10, 20 mg/L에

Table 2. Summary attributes as determined by 7 sensor test with basic tastes

Substnaces	Discrimination concentration of PCA (mg/L)	Sensitivities sensors	R-Squared
Citric acid	0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20	CTS, NMS, CPS, SCS	0.99 (p<0.0001)
NaCl	2, 5, 10, 20	CTS, NMS, CPS, SCS	0.99 (p<0.0001)
Glucose	0.1, 0.5, 1, 2	AHS, PKS, CPS	0.94 (p<0.0001)
Caffeine	10, 20	AHS, PKS	1.00 (p<0.0001)
L-arginnin	0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20	AHS, NMS, SCS	0.99 (p<0.0001)

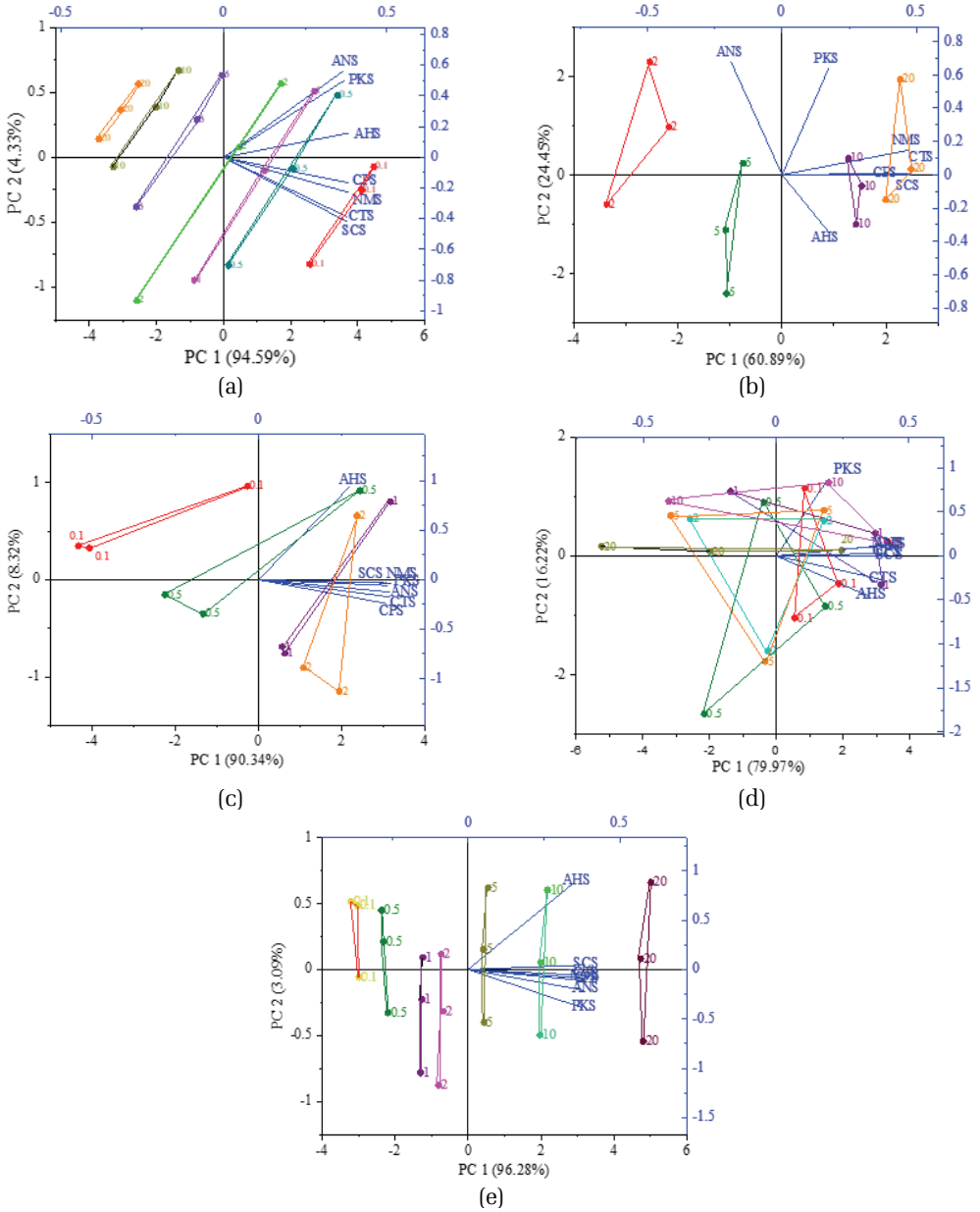

Fig. 1. Principal component analysis (PCA) of the five substances at different concentrations; (a) Citric acid, (b) NaCl, (c) Glucose, (d) Caffeine, and (e) L-arginine.

pp. 311-324
pp. 325-334
pp. 335-345
pp. 347-361
pp. 363-373
pp. 375-382
pp. 383-394
pp. 395-408
pp. 409-423
pp. 425-435
pp. 437-446
pp. 447-456

서 중첩이 발생되었으며, 0.1, 0.5, 1 및 2 mg/L 농도만 구별할 수 있었다. PCA 분석결과 PC1(90.34%)으로 설명할 수 있었다. Glucose의 경우 센서의 PC1 Score는 AHS(0.275), PKS(0.389), CTS(0.393), NMS(0.395), CPS(0.384), ANS(0.395) 및 SCS(0.397)이다. NaCl에 민감한 센서는 AHS(1.21), PKS(1.11) 및 CPS(1.12)로 나타났다. LDA 결과 R^2 값이 0.94로 Glucose의 단맛(Sweetness)을 정확하게 구별할 수 있었다.

Caffeine의 PCA 분석결과 0.1, 0.5, 1, 2 및 5 mg/L에서 중첩이 발생되어 제외하였으며, 10, 20 mg/L 농도는 PC1(95.32%)으로 설명할 수 있었다. Caffeine 분석결과 센서의 PC1 Score는 AHS(0.364), PKS(0.358), CTS(0.381), NMS(0.384), CPS(0.383), ANS(0.386) 및 SCS(0.386)이다. Caffeine에 민감한 센서는 AHS(1.56) 및 PKS(1.24)로 나타났다. LDA 결과 R^2 값이 1.0로 나타났다. Caffeine의 쓴맛(Bitterness)을 구별할 수 있었다.

L-arginine의 PCA 분석결과 PC1(96.28%)으로 설명할 수 있었으며, 서로 중첩이 발생되지 않아 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 mg/L 농도의 맛을 구별할 수 있는 것으로 나타났다. L-arginine 분석결과 센서의 PC1 Score는 AHS(0.351), PKS(0.378), CTS(0.384), NMS(0.381), CPS(0.384), ANS(0.381) 및 SCS(0.383)이다. L-arginine에 민감한 센서는 AHS(1.00), NMS(1.01) 및 SCS(1.05)로 나타났다. LDA 결과 R^2 값이 0.99로 L-arginine의 감칠맛(Umami)을 정확하게 구별할 수 있었다.

3.2 전자혀를 이용한 먹는물 구별

이전 연구에서 먹는물의 감각에 의한 평가 방법은 훈련받은 패널리스트에 의한 것이기 때문에 시간이 많이 걸리고 비용도 많이 들며, 여러 생리적, 경제적, 개인적인 문제에 의해 영향을 받는 단점 때문에 대안으로 제시된 전자혀를 이용한 먹는물의 구별 방법은 더 높은 객관성과 시간에 따라 변함없는 반응으로 분석을 수행할 수 있는 장점이 있다. 전자혀를 이용한 먹는물의 맛 구별 방법은 시료의 패턴화를 통하여 다양한 먹는물 시료의 맛을 시각적으로 구별할 수 있으며, 이는 신속한 먹는물 품질 평가에 도움을 줄 수 있다.

본 연구에서는 국내에서 판매되고 있는 11가지 생수(DW-1~DW-11)와 I시의 수돗물(Tap)을 대상으로 PCA 패턴 분석을 통해 시료 구별에 영향을 주는 수질항목을 검토하였고, 전자혀로 구별 가능한지 테스트하였으며, 전자혀를 이용한 먹는물 분석에서 시료의 구별에 영향을 주는 수질항목을 검토하였다. 12가지 시료의 수질 조건은 다양한 것으로 나타났으며, Table 3과 같다.

Fig. 2는 수질항목과 12가지 시료의 PCA 분석결과이다. 총 PC는 51.47%로 설명할 수 있는 것으로 나타났으며, 시료와 수질항목은 PCA를 이용한 패턴 분석으로 시료를 구분하는데 영향을 주는 수질항목을 확인할 수 있다. Table 3의 수질과 비교하여 시료의 차이에 영향을 주는 수질항목을 분석한 결과는 Table 4

Table 3. Water quality of 12 different drinking water

Sample	pH	Turbidity (NTU)	TDS (mg/L)	TOC (mg/L)	UV254 (abs./cm)	F^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Br^- (mg/L)	NO_3-N (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)
DW-1	6.76	0.12	66	0.25	0.001	0.07	11.3	0.00	1.6	4	5.84	0.67	2.57	14.94
DW-2	7.42	0.07	38	0.13	0.000	0.04	5.7	0.00	0.3	1	6.16	2.44	2.60	3.25
DW-3	6.18	0.08	219	0.18	0.000	0.00	100.8	1.39	0.0	54	11.96	9.01	30.27	9.71
DW-4	7.31	0.07	49	0.14	0.001	0.05	4.3	7.98	0.0	3	5.02	1.19	1.85	10.91
DW-5	7.25	0.16	145	0.22	0.002	0.20	12.1	0.00	0.2	1	17.63	5.14	14.57	18.42
DW-6	6.83	0.08	53	0.25	0.001	0.71	2.7	0.00	2.3	5	5.76	0.48	1.21	12.10
DW-7	7.83	0.08	90	0.17	0.000	0.04	5.2	0.00	0.2	1	5.01	40.01	2.33	3.42
DW-8	7.88	0.10	118	0.28	0.002	0.30	5.2	0.00	1.2	18	15.29	0.88	6.51	22.88
DW-9	7.01	0.11	50	0.78	0.016	0.68	1.1	0.00	0.4	3	8.33	2.80	4.11	4.67
DW-10	7.52	0.16	296	0.22	0.020	0.06	10.8	0.00	0.8	14	7.03	1.07	26.91	26.24
DW-11	6.69	0.08	199	0.36	0.001	0.02	83.2	0.00	0.0	63	4.69	8.01	28.71	14.17
Tap	7.10	0.08	130	1.15	0.010	0.07	28.5	1.40	2.5	20	15.63	2.82	5.04	25.74

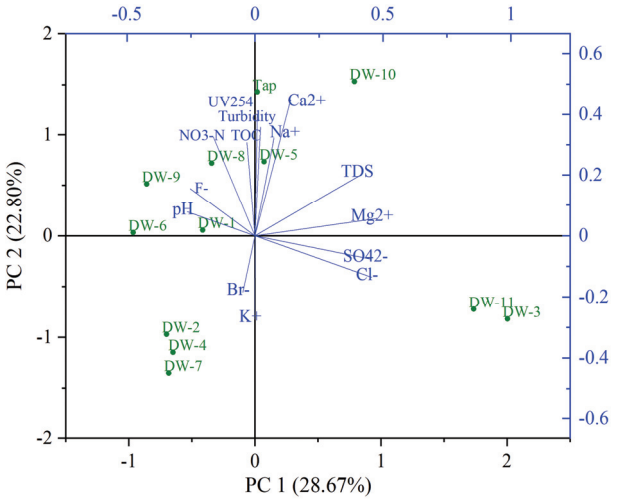

Fig. 2. Results of PCA biplot using water quality of 12 different drinking water.

와 같다. DW-3, DW-11은 마그네슘이온(Magnesium; Mg^{2+})은 30.27 mg/L 및 28.71 mg/L, 황산이온(Sulfate; SO_4^{2-})은 54 mg/L 및 63 mg/L, 염소이온(Chloride; Cl^-)은 100.8 mg/L 및 83.2 mg/L 및 TDS는 219 mg/L 및 199 mg/L이다. DW-10의 TDS는 296 mg/L, 칼슘이온(Calcium; Ca^{2+})은 26.24 mg/L, 나트륨이온(Sodium; Na^+)은 7.03 mg/L, 마그네슘이온은 26.91 mg/L이다. DW-5는 나트륨이온 17.63 mg/L 및 칼슘이온 18.42 mg/L이다. DW-6 및 DW-9는 불소이온(Fluoride; F^-) 0.71 mg/L 및 0.68 mg/L이며, pH 6.83 및 7.01이다. DW-1과 DW-2는 pH이며, 6.76 및 7.42이다. DW-4는 브롬이온(Bromine; Br-)이며, 7.98 mg/L이다. DW-7은 칼륨이온(Potassium; K^+)이며, 40.01 mg/L이다. DW-8 및 Tap은 질산이온(Nitrate; NO_3-N) 1.2 mg/L 및 2.5 mg/L, 나트륨이온 15.29 mg/L 및 15.63 mg/L 및 칼슘이온 22.88 mg/L 및 25.74 mg/L이다. 그 외 수질 항목인 탁도, UV254 및 TOC는 DW-8, DW-5 및 Tap에 영향을 주는 수질항목으로 보이나, Table 3과 비교했을 때 DW-8, DW-5 및 Tap의 탁도는 0.10 NTU, 0.16 NTU 및 0.08 NTU, UV254는 0.002 abs/cm, 0.002 abs/cm 및 0.010 abs/cm, TOC는 0.28 mg/L, 0.22 mg/L 및 1.15 mg/L로 수질 변화가 작아 본 연구에서 12가지 시료를 구별하는데 영향을 주는 수질 인자로 고려할 수 없었다. 12가지 시료의 수질항목에 대해 PCA 분석에 의한 패턴분석결과 시료를 구별해주는 주요 수질항목은 pH, TDS 및 이온물질인 것으로 나타났다.

Table 4. Main water quality of distinguish for 12 different drinking water

Classification	Main water quality
DW-3, DW-11	Magnesium, Sulfate, Chloride, TDS
DW-10	TDS, Sodium, Calcium, Magnesium
DW-5	Sodium, Calcium
DW-6, DW-9	Fluoride, pH
DW-1, DW-2	pH
DW-4	Bromine
DW-7	Potassium
DW-8, Tap	Nitrate, Sodium, Calcium

Fig. 3은 전자혀 데이터의 PCA 결과이며, PC1(62.67%)과 PC2(29.94%)로 설명할 수 있었다. 센서의 PC1 점수는 AHS(0.299), PKS(0.385), CTS(0.406), NMS(0.421), CPS(-0.429) 및 ANS(0.405), SCS(0.263)이다. 12가지 시료는 전자혀 분석을 통해 모두 구별 가능한 것으로 나타났는데, HCA 분석으로 클러스터링(Clustering)한 결과 7개의 그룹(DW-3, DW-11 그룹, DW-4, DW-5, Tap 그룹, DW-2, DW-9 그룹, DW-1, DW-6 그룹, 각각 DW-7, DW-8, DW-10)으로 구별할 수 있었다. 서로 중첩이 발생되는 경우 서로 비슷한 맛을 나타내는 시료이며, Table 3의 수질항목과 비교해볼 때 시료간 차이는 비슷한 수질을 나타내는 시료로 그룹화 되어 구별할 수 있었다. 또한, 전자혀로 시료간 맛의 차이를 구별하는데 영향을 주는 수질항목을 Fig. 2와 종합적으로 비교하여 Table 5에 정리하였다.

DW-3, DW-11 그룹에서 시료 구별에 영향을 주는 수질항목은 마그네슘이온 30.27 mg/L 및 28.71 mg/L이며, 황산이온 54 mg/L 및 63 mg/L, 염소이온 100.8 mg/L 및 83.2 mg/L 및 TDS 219 mg/L 및 199 mg/L이다. DW-4, DW-5 및 Tap 그룹에서 DW-5 및 Tap은 거의 비슷한 수질을 나타냈으며, 시료 구별에 영향을 주는 수질항목은 pH 7.31, 7.25, 및 7.10이고, TDS 49 mg/L, 145 mg/L 및 130 mg/L이며, 염소이온 4.3 mg/L, 12.1 mg/L 및 28.5 mg/L이며, 나트륨이온 5.02 mg/L, 17.63 mg/L 및 15.63 mg/L, 칼륨이온 1.19 mg/L, 5.14 mg/L 및 2.82 mg/L, 마그네슘이온 1.85 mg/L, 14.57 mg/L 및 5.04 mg/L, 칼슘이온 10.91 mg/L, 18.42 mg/L 및 25.74 mg/L로 나타났다. DW-2, DW-9 그룹에서 TOC가 0.13 mg/L 및 0.78 mg/L, 불소이온 농도가 0.04

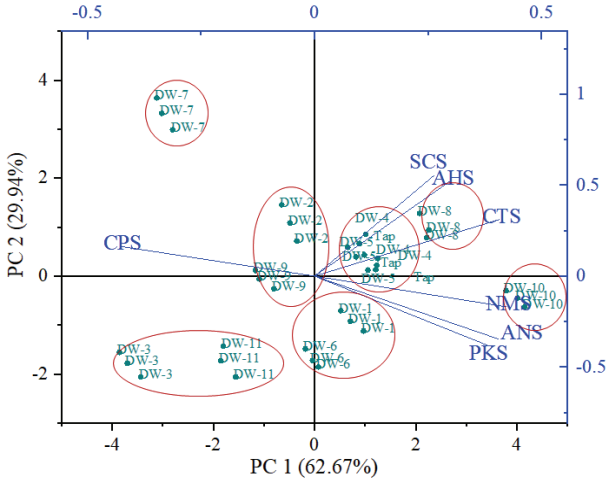

Fig. 3. Results of PCA biplot using e-tongue data of 12 different drinking water.

mg/L 및 0.68 mg/L로 서로 다른 농도를 나타내었지만, 같은 그룹으로 구별된 것으로 보아 TOC 및 불소이온 농도는 시료를 구별하는데 영향을 주는 수질항목은 아닌 것으로 나타났으며, 염소이온, 질소이온, 황산이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온, 칼슘이온 및 TDS가 비슷한 수질을 나타냈으며, 영향을 주는 수질항목이다. DW-1, DW-6 그룹에서 시료 구별에 영향을 주는 주요 수질항목은 비슷한 수질의 pH, TDS, 질산이온, 황산이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온 및 칼슘이온이다. DW-7은 시료 구별에 영향을 주는 주요 수질항목은 칼륨이온 40.01 mg/L이며, DW-8은 시료 구별에 영향을 주는 주요 수질항목은 황산이온 18 mg/L, 나트륨이온 15.29 mg/L, 칼슘이온 22.88 mg/L, 마그네슘이온 6.51 mg/L, 질산이온 1.2 mg/L 및 pH 7.88이다. DW-10은 시료 구별에 영향을 주는 주요 수질항목은 TDS 296 mg/L, 나트륨이온 7.03 mg/L, 마그네슘이온 26.91 mg/L 및 칼슘이온 26.24 mg/L이다.

물맛을 좌우하는 주요 이온은 칼륨이온, 마그네슘이온, 나트륨이온인 것으로 보고된바 있으며 (Burlingame et al., 2007), 전자혀에 의해 정량할 수 있는 주요 이온은 염소이온, 질산이온, 탄산수소이온, 황산이온, 나트륨이온, 칼슘이온, 마그네슘 이온으로 보고된바 있어 (Cuartero et al., 2022), 전자혀 분석결과와 영향을 주는 이온물질과 일치하는 것으로 나타났다. 전자혀 분석결과 TDS 및 pH도 시료를 구별하는데 영향을 주는 수질로 나타났다. 또한, 불소이온 및 브롬이온은 전자혀에 의한 시료 차이를 구별하는데 영향을 주는 이온이 아닌 것으로 나타났다.

Table 5. Classification and main water quality for distinguish of 12 different drinking water by E-tongue

Classification	Main water quality
DW-3, DW-11	Magnesium, Sulfate, Chloride, TDS
DW-4, DW-5, Tap	pH, TDS, Chloride, Sodium, Potassium, Calcium, Magnesium
DW-2, DW-9	TDS, Chloride, Nitrate, Sulfate, Sodium, Potassium, Calcium, Magnesium
DW-1, DW-6	pH, TDS, Chloride, Nitrate, Sulfate, Sodium, Potassium, Calcium, Magnesium
DW-7	Potassium
DW-8	pH, Sulfate, Calcium, Sodium, Magnesium, Nitrate
DW-10	TDS, Magnesium, Calcium, Sodium

이때 I시의 수돗물(Tap)은 염소소독한 물이었으며, 잔류염소 농도는 0.2 mg/L로 나타났는데 잔류염소 농도 0.2 mg/L는 비교대상에서 물맛에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이는 이전연구에서 물의 미네랄 함량이 잔류염소보다 맛에 더 강한 영향을 미친다는 연구결과와 일치한다 (Platikanov et al., 2017).

PLS 결과 VIP가 1.0을 기준으로 도출한 결과 12개 시료를 구별하는데 민감한 센서는 AHS(1.31), CTS(1.11), SCS(1.14)로 나타났으며, Fig. 4와 같다. 이러한 결과는 맛을 평가하는데 기초 자료로 활용될 수 있다.

HCA에서 정의된 항목 중 유클리디안 거리공식을 이용하여, 12개 시료 간의 거리를 계산하였으며, 생수(DW-2) 시료를 비교대상으로 거리계산 결과는 Table 6과 같다. 이러한 결과는 시료간의 구별을 정량적인 점수로 나타낼 수 있으며, 이상치를 구별하여 먹는물의 품질관리에 활용될 수 있다. 시료(DW-2)를 비교대상 시료로 거리가 먼 순으로 나열한 결과 DW-3(3.51)>DW-7(3.27)>DW-11(1.83)>Tap(1.41)>DW-5(1.33)>DW-4(1.32)>DW-10(0.95)>DW-6(0.68)>DW-9(0.44)>DW-8(0.35)> DW-1(0.3) 순으로 나타났다. 거리 점수가 클수록 비교대상 시료와 맛의 차이가 있는 것을 의미하며, 12개 시료 중 DW-2와 비교했을 때 DW-3이 가장 많이 맛이 다른 물임을 알 수 있었다. Table 3의 수질 결과와 비교했을 때 DW-3의 가장 다른 맛을 내는 수질 인자는 염소이온 100.8 mg/L, 마그

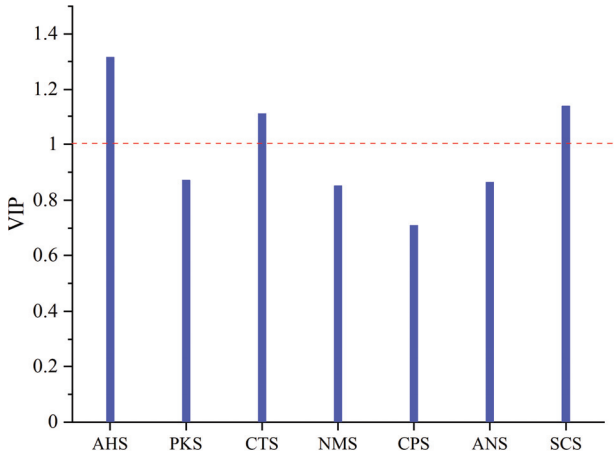

Fig. 4. VIP scores of the sensor variables for 12 different drinking water.

Table 6. Results of distance for 12 different drinking water

Sample	Distance	Sample	Distance
DW-1	0.30	DW-7	3.27
DW-2	0.00	DW-8	0.35
DW-3	3.51	DW-9	0.44
DW-4	1.32	DW-10	0.95
DW-5	1.33	DW-11	1.83
DW-6	0.68	Tap	1.41

네슘 이온 30.27 mg/L 및 황산이온 54 mg/L인 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 한국에서 판매하고 있는 다양한 브랜드의 생수 11가지와 실제 수돗물을 대상으로 전자혀를 이용하여 먹는물을 구별하는 방법을 제안하였다. 전자혀 데이터는 누구나 쉽게 사용할 수 있는 통계툴을 활용하여 다변량 분석법인 주성분 분석(Principal component analysis; PCA), 부분최소자승 판별분석(Partial least squares discriminant analysis; PLS-DA) 및 계층적 군집 분석(Hierarchical cluster analysis; HCA)을 사용하였다. 전자혀 측정 데이터는 PLS-DA의 LDA를 이용하여 5가지 기본맛인 Citric acid, NaCl, Glucose, Caffeine 및 L-arginine를 대상으로 센서 평가방법을 제안하였으며, VIP가 1.0을 기준으로 5가지 기본맛에 민감(Sensitivities)한 센서를 도출할 수 있었다. 12가지의 시료를 대상으로 전자혀 측정 데이타의 PCA 분석결과 수질항목에 따라 뚜렷한 시료간 차이를 구별할 수 있었는데 비슷한 수질항목의 시료로 그룹화 되었으며, 먹는물 시료를 구별하는데 영향을 주는 수질항목은 pH, TDS, 나트륨이온, 칼슘이온, 마그네슘이온, 황산이온, 염소이온, 칼륨이온 및 질산이온으로 나타났다. HCA의 거리계산을 통해 12개 먹는물 시료에 대한 차이를 정량적으로 계산할 수 있었다. 전자혀를 이용한 맛의 측정방법은 물의 이온성분과 관련된 수질항목이 시료간의 차이를 객관적으로 높은 수준으로 평가할 수 있는 것으로 나타났으며, 먹는물의 품질관리에 유용하게 활용될 수 있다.

사 사

본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 상하수도 혁신 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2020002700004).

References

American Public Health Association. APHA, AWWA, WEA. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 21st ed.; American Public Health Association: Washington, DC, USA.

Aminu, M. and Ahmad N.A. (2020). Complex chemical data classification and discrimination using locality preserving partial least squares discriminant analysis, ACS Omega, 5, 26601-26610.

Arfao, A.T., Onana. M.F., Koji, E., Moungang, L.M., Ewoti, O.V., Emadjeu, J.B.T., Tchakonté, S., Njoya, A,M., Ngando, T.S. and Mosie, N. (2021). Using principal component analysis to assess water, quality from the landing stages in coastal region, Am. J. Water Resour., 29(1), 23-31.

Belkhiri, L. and Mouni, L. (2014). Geochemical characterization of surface water and groundwater in Soummam Basin, Algeria. Nat. Resour., 23(4), 393-407.

Beullens, K., Mészáros, P., Vermeir, S., Kirsanov, D., Legin, A., Buysens, S., Cap, N., Nicolaï, B.M. and Lammertyn, J. (2008). Analysis of tomato taste using two types of

electronic tongues, Sens. Actuators B Chem., 131(1), 10-17.
Braga, G.S., Pater, L.G. and Fonseca, F.J. (2012). Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples, Sens. Actuators B, 171-172, 181-189.
Burlingame, G.A., Whelton, A. and Dietrich, A.M. (2007). Understanding the basics of tap water taste, Article in American Water Works Association, 5.
Callén, M.S., Martinez, Grasa, G., Lpez, J.M. and Murillo, R. (2022). Principal component analysis and partial least square regression models to understand sorption enhanced biomass gasification, Biomass Convers. Biorefin., 15.
Capitán, M.G., Fontserè, M.B. and Jorquera, C.J. (2019). Organoleptic analysis of drinking water using an electronic tongue based on electrochemical microsensors, Sensors, 19(6), 1435.
Cho, S. and Moazzem, M.S. (2022). Recent applications of potentiometric electronic tongue and electronic nose in sensory evaluation, Prev. Nutr. Food Sci., 27(4), 354-364.
Cuartero, M., Ruiz, A., Galián, M. and Ortuño, J. (2022). Potentiometric electronic tongue for quantitative ion analysis in natural mineral waters, Sensors, 22, 6204.
Dias, L.G., Fernandes, A., Veloso, A.C.A., Machado, A., Pereira, J.A. and Peres, A.M. (2014). Single-cultivar extra virgin olive oil classification using a potentiometric electronic tongue, Food Chem., 160, 321-329.
Dietrich, A.M. and Burlingame, G.A. (2015). Critical review and rethinking of USEPA Secondary Standards for maintaining Organo-leptic quality of drinking water, Environ. Sci. Technol., 49(2), 708-720.
Doria, M.F. (2006). Bottled water versus tap water: understanding consumers' preferences, J. Water Health, 4(2), 271-276.
European Commitee for Standardization. (2006). *Water Quality. Determination of the Threshold Odour Number (TON) and Threshold Flavour Number (TFN),* CSN EN 1622; BSI: Brussels, Belgium.
Gallardo, J., Alegret, S. and Valle, M.D. (2005). Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis, Talanta, 66(5), 1303-1309.
Ghrissi, H., Veloso, A.C.A., Marx I.M.G., Dias, T. and Peres, A.M. (2021). A potentiometric electronic tongue as a discrimination tool of water-food indicator/contamination bacteria, Chemosensors, 9, 143.
Iliev, B., Lindquist, M., Robertsson, L. and Wide, P. (2006). A fuzzy technique for food and water quality assessment with an electronic tongue, Fuzzy Sets Syst., 157(9), 1155-1168.
Koster, E.P. (1981). Sensory evaluation of drinking water by consumer panels, Sci. Total Environ., 18, 155-166.
Heras, J.Y., Pallarola, D. and Battaglini, F. (2010). Electronic tongue for simultaneous detection of endotoxins and other contaminants of microbiological origin, Biosens. Bioelectron., 25, 2470-2476.
Kovacs, Z., Sipos, L., Szollosi, D., Kokai, Z., Szekely, G. and Fekete, A. (2011). Electronic tongue and sensory evaluation for sensing apple juice taste attributes, Sens. Lett., 9, 1273-1281.
Krasner, S.W. (1988). Flavor-profile analysis: An objective sensory technique for the identification and treatment of off-flavors in drinking water, Water Sci. Technol., 20(8-9), 31-36.
Lawless, H. (1995). Dimensions of sensory quality: A critique, Food Qual. Prefer., 6(3), 191-199.
Liu, M., Wang, J., Li, D. and Wang, M. (2012). Electronic tongue coupled with physicochemical analysis for the recognition of orange beverages, J. Food Qual., 35, 429-441.
Lvova, L., Guanais Gonçalves, C., Petropoulos, K., Micheli, L., Volpe, G., Kirsanov, D., Legin, A., Viaggiu, E., Congestri, R., Guzzella, L., Pozzoni, F., Palleschi, G., Di Natale, C. and Paolesse, R. (2016). Electronic tongue for microcystin screening in waters, Biosens. Bioelectron., 80, 154-160.
Máñez, R.M., Soto, J., Breijo E.G., Gil, L., Ibáñez, J. and Llobet, E. (2005). An ''electronic tongue'' design for the qualitative analysis of natural waters, Sens. Actuators B Chem., 104(2), 302-307.
Nam, S.H., Lee, J.W., Kim, E.J., Koo, J.W. and Shin, Y.H. and Hwang, T.M. (2023). Electronic tongue for the simple and rapid determination of taste and odor compounds in water, Chemosphere, 338, 139511.
Platikanov, S., Hernández, A., González, S., Cortina, J.L. and Tauler, R. (2017). Predicting consumer preferences for mineral composition of bottled and tap water, Talanta, 162, 1-9.
Ouyang, Q., Zhao, J.W. and Chen, Q.S. (2014). Instrumental intelligent test of food sensory quality as mimic of human panel test combining multiple cross-perception sensors and data fusion, Anal. Chim. Acta., 841, 68-76.
Qian, N. (2018). Bottled water or tap water? A Comparative study of drinking water choices on university campuses, water, 10(1), 59.
Rudnitskaya, A., Polshin, E., Kirsanov, D., Lammertyn, J., Nicolai, B., Saison, D., Delvaux, F.R., Delvaux, F. and Legin, A. (2009). Instrumental measurement of beer taste

attributes using an electronic tongue, Anal. Chim. Acta., 646, 111-118.

Sghaier, K., Barhoumi, H., Maaref, A. and Siadat, M. (2009). Classification and discrimination of different Tunisian water samples using an electronic tongue, Sens. Lett., 7(5), 683-688.

Sipos, L., Kovács, Z., Kiss, V.S., Csiki, T., Kókai, Z., Fekete, A. and Héberger K. (2012). Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis, Food Chem., 135(4), 2947-2953.

Teillet, E., Schlich, P., Urbano, C., Cordelle, S. and Guichard, E. (2010). Sensory methodologies and the taste of water, Food Qual. Prefer., 21(8), 967-976.

Vlasov, Y.G., Legin, A.V., Rudnitskaya, A.M,, Amico. A,D. and Natale, C.D. (2000). Electronic tongue-new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition, Sens. Actuators B Chem., 65(1-3), 235-236.

Ward, J.H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function, J. Am. Stat. Assoc., 58, 236-244.

Winquist, F. (2008). Voltammetric electronic tongues-basic principles and applications, Microchim. Acta., 163, 3-10.

Wold, S., Sjöström, M. and Eriksson, L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics, Chemometr, Intell. Lab. Syst., 58(2), 109-130.

Yaroshenko, I., Kirsanov, D., Kartsova, L., Bhattacharyya, N., Sarkar, S. and Legin, A. (2014). On the application of simple matrix methods for electronic tongue data processing: Case study with black tea samples, Sens. Actuator B Chem., 191, 67-74.