

고분자 막 센서를 이용한 전자 혀의 감응 소자 개발

Development of Sensing Elements for Electronic Tongue Using Polymer Membrane Sensor

조성인* 배영민*
정희원 정희원
S. I. Cho Y. M. Bae

1. 서 론

식품의 맛은 신맛(sourness), 단맛(sweetness), 짠맛(saltiness), 쓴맛(bitterness) 4가지의 기본 맛(primary taste) 또는 감칠맛(umami)을 포함한 5가지 기본맛의 혼합으로 이루어진다. 단맛과 쓴맛은 주로 각종 비전해질 물질들에 기인하며, 신맛과 짠맛은 주로 수용액 속에 녹아 있는 전해질 물질들이 감각 세포를 자극함으로써 발현된다. 단맛의 자극치들에는 당류, 당알코올, 방향족화합물, 기타 단맛 물질들이 있으며, 미각 세포막에 존재하는 다양한 수용기(receptor)들에 의한 선택적 반응(specific response)의 차원에서 단맛 발현 메커니즘을 밝혀내려는 연구가 진행되고 있다. 쓴맛을 발현하는 물질들에는 특수 작용기(functional group)를 가지고 있는 유기 화합물과 칼슘과 마그네슘 등의 2가의 이온들이 있으며, 이들 역시 선택적 반응의 차원에서 쓴 맛 발현 메커니즘을 해석하려는 연구가 주로 진행되고 있다(McLaughlin and Margolskee, 1994). 이에 반해, 신맛과 짠맛은 수용액 속의 이온들이 주요 자극치인 것으로 알려져 있다. 신맛의 경우 H^+ 에 의해서 발현되며, 짠맛의 경우 각종 무기염류의 음이온과 양이온이 주요 자극치인 것으로 알려져 있다(Belder, 1954; 김재욱 등, 1995). Kurihara 등(1986)은 각종 무기염류에 대한 세포막의 자극을 비선택적인 막 전위차(membrane potential)의 발생 메커니즘의 견지에서 해석하였다. 이러한 연구 접근으로 인해, 신맛과 짠맛에 대해서는 수용액 속에 녹아 있는 전해질 물질의 정보를 획득하고 처리함으로써, 신맛과 짠맛의 차이를 구별할 수 있는 가능성이 제시되게 되었다.

전자 혀는 인간의 미각 메커니즘을 모사한 센서로서 식품의 맛의 정량화와 판별 분야에 사용될 수 있다. Toko 등(1996)은 지질막을 어레이로 구성한 전자 혀를 개발하고, 맥주, 생수, 커피 등의 맛의 차이 판별에 전자혀를 이용하였다.

전자 혀는 맛물질에 대한 정보를 추출할 수 있는 센서부와 데이터 처리부로 구성된다. 센서부는 맛물질에 선택적/비선택적으로 감응하는 감응 소자의 어레이로 구성되며, 전자 혀 개발의 중요한 연구 과제이다. 본 연구에서는 신맛과 짠맛에 감응하는 전자 혀를 개발하기 위한 연구로서 전해질에 감응하는 센서부를 구성하였다. 이를 위해서, 다양한 고분자 막을 제조하였으며, 전해질에 대한 고분자 막의 감응 특성을 조사하였다.

* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부 농업기계전공

2. 재료 및 방법

가. 재료

고분자 막은 고분자 지지체(polymer matrix), 가소제(plasticizer), 그리고, 전기 활성 물질(electro-active material)로 구성된다. 고분자 지지체(polymer matrix)로는 Poly Vinyl Chloride [PVC](Sigma Co, USA)를 이용하였으며, 가소제(plasticizer)로는 bis(2-ethylhexyl) adipate(DOA), bis(2-ethylhexyl) sebacate(DOS)(이상 Fluka Chemie AG, Swiss) 등을 이용하였다.

도핑되는 전기 활성 물질(electro-active material)의 종류에 따라, 전해질에 대한 고분자 막의 전기 화학 감응 특성이 달라지며, 다양한 전기 활성 물질이 개발되어 시판되고 있다. 본 연구에서는 문헌 조사를 통해 valinomycin(Sigma Co, USA), 4-tert-Butylcalix[4]arene-tetraacetic acid tetraethyl ester(calix[4]arene), monensin decyl ester(MDE), triiododecylamine(TDDA), triiododecylmethylammonium chloride(TDMA), meso-Tetraphenylporphyrin Manganese(III)-chloride (Mn porphyrin)(Fluka Chemie AG, Swiss) 등 6가지를 선정하였다.

나. 고분자 막의 제조

Craggs *et al.*(1974)가 제안한 방법에 따라 고분자 막을 제조하였다. 그림 1은 고분자 막 형성 과정 흐름도이다. 유기용매로는 Tetrahydrofuran[THF](Sigma Co, USA)를 이용하였다. 제작된 고분자 막의 두께는 약 0.3mm이었다.

다. 막 전위차 계측 장치의 구성

막 전위차 계측 장치는 그림 2와 같이 구성하였다. 고분자 막의 임피던스가 매우 높기 때문에, A/D보드로 연결하기 전에 자체 제작한 증폭기를 이용하였다. 고분자 막은 전극체(Glasblaserei Møller, Swiss)에 장착하였으며, 기준 전극으로 double junction reference electrode(Orion, USA)를 이용하였다. 막 전위차 데이터는 1000Hz의 속도로 획득하였으며, 1000점을 평균하여 저장하였다.

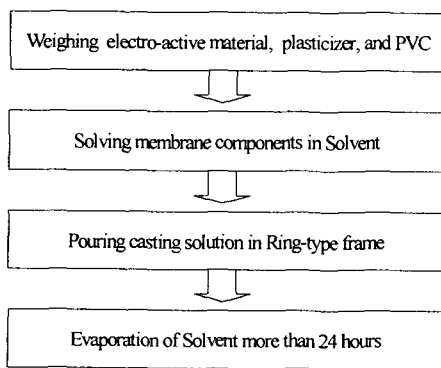


Fig. 1 Casting procedure of polymer membrane doped with electro-active material.

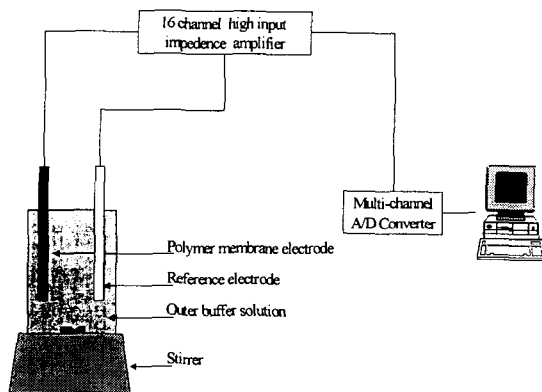


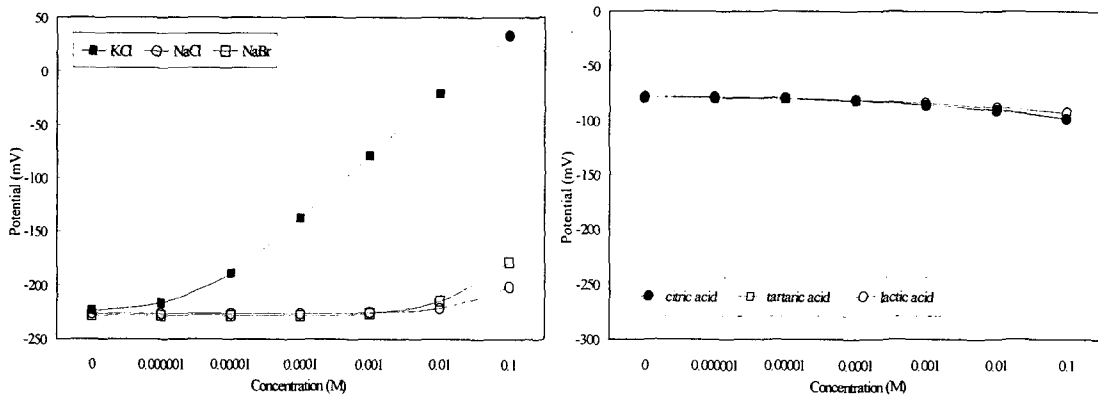
Fig. 2 Measurement system for the membrane potential of electrodes.

라. 전위차 발생 실험

짠맛 물질에는 NaCl, KCl, NaBr, NaI, 신맛 물질에는 citric acid, tartaric acid, lactic acid 등을 선정하였다. 본 실험에서는 고분자 막 전극과 기준 전극을 외부 버퍼(outer buffer solution)에 담구고, 시료 용액을 투입함에 따른 전위차 변화를 관찰하였다. Tris buffer(0.05M, pH 7.0) 또는 Bis-Tris buffer(0.005M, pH 7.0)가 외부 버퍼로 이용되었다. 전해질에 대한 영향을 최소화하기 위해서 모든 버퍼는 2차 증류수로 만들었고, 상온(약 25°C)에 보관하면서 가열이나 냉각 없이 그대로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 맛물질에 대한 valinomycin막의 감응 특성이다. 전위차가 증가하는 양상으로 양이온에 감응하는 것을 확인하였으며, KCl에 대해 가장 큰 감응 특성을 보였다. KCl에 대한 감도는 10^{-5} M-0.1M의 범위에서 56.1mV/decade이었다. 이 값은 Nernst식의 이론적 감도인 59.1mV/decade에 매우 근접한 값이다. 그러나, 다른 맛물질들에 대해서는 거의 감응이 나타나지 않았다. Valinomycin막의 반복성을 평가하기 위해 KCl 0.01M, 0.1M에서 반응 실험을 수행하였으며, 0.9mV, 0.8mV의 표준 편차를 나타내었다.

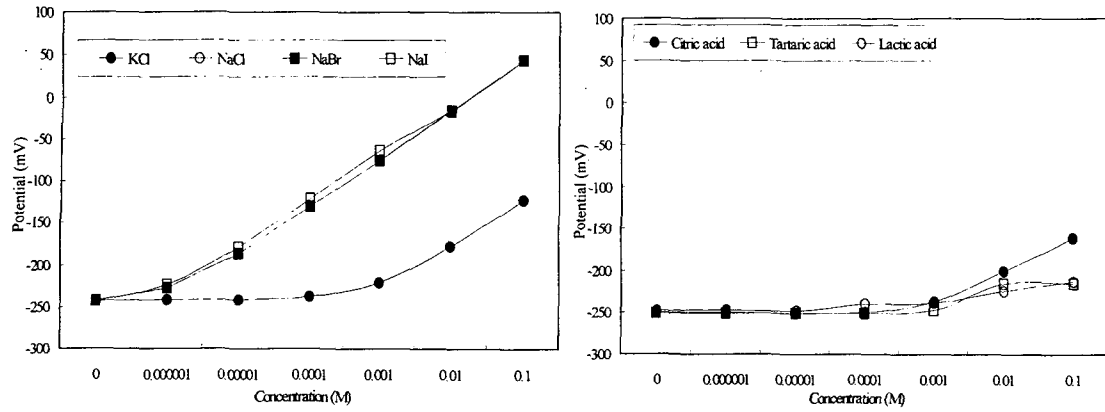


(a) Response to the salt solutions

(b) Response to the organic acid solutions

Fig. 3 Potential changes of valinomycin membrane according to change of concentration of taste stimuli.

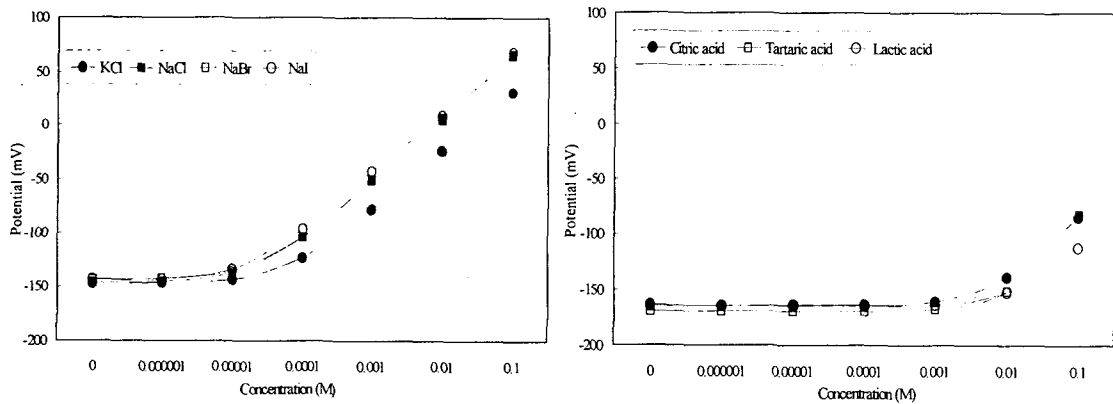
그림 4는 맛물질에 대한 calix[4]arene막의 감응 특성이다. 전위차는 증가하는 양상을 보였으며, Na이온에 대한 감응 특성이 높았다. NaCl에 대한 감도는 57.3mV/decade이었다. 그리고, KCl과 유기산들에 대해서도 비선택적 감응 특성을 보였다. NaCl, 0.01M, 0.1M에 대해 반복 실험을 수행하였으며, 1.0mV, 0.4mV의 표준 편차를 보였다.



(a) Response to the salt solutions (b) Response to the organic acid solutions

Fig. 4 Potential changes of calix[4]arene membrane according to change of concentration of taste stimuli.

그림 5는 맛물질에 대한 MDE막의 감응 특성이다. Calix[4]arene막과 마찬가지로 Na이온에 대한 감응 특성이 높았으며, 감도는 51.7mV/decade이었다. 그리고, K이온과 유기산들에 대해서도 비선택적 감응 특성을 보였다. NaCl 0.01M, 0.1M에 대해서 반복 실험을 수행하였으며, 0.4mV, 0.1mV의 우수한 표준 편차를 나타내었다.



(a) Response to the salt solutions (b) Response to the organic acid solutions

Fig. 5 Potential changes of monensin decyl ester membrane according to change of concentration of taste stimuli.

그림 6은 맛물질에 대한 TDDA막의 감응 특성이다. 유기산들에 대해서 전위차가 증가하다가 감소하는 양상을 보였다. 이러한 특성은 TDDA막이 저농도에서 H이온에 감응하다가 고농도에서 유기산의 음이온에 감응한 것으로 생각되어진다. 그리고, 짠맛물질 반응 실험에서도 음이온에 대한 감응 특성을 확인하였다. Lactic acid 0.01M에 대해서 반복 실험을 수행하였으며, 0.8mV의 표준 편차를 보여주었다.

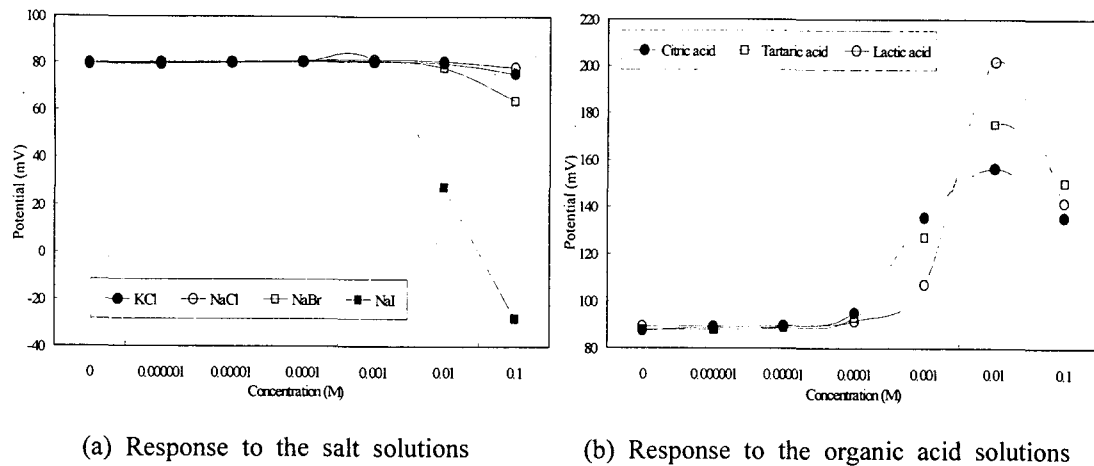


Fig. 6 Potential changes of tridodecylamine membrane according to change of concentration of taste stimuli.

그림 7은 맛물질에 대한 TDMA막의 감응 특성을 보여 준다. 전위차가 감소하는 경향으로 음이온에 감응하는 것으로 확인하였다. 감응 크기는 $Cl < Br < I$ 이온의 순서였다. 이러한 순서는 각 음이온의 친유성의 순서로서 Hofmeister 서열로 불린다. 일반적으로 TDMA같은 4차 암모늄염은 Hofmeister서열에 따라 감응하는 것으로 알려져 있다(Koryta, 1975). 0.001M-0.1M의 범위에서 Cl에 대한 감도는 $-11.5mV/decade$ 로서 이론적 감도인 $-59.1mV/decade$ 에는 상당히 못미쳤다. NaCl 0.01M, 0.1M에 대한 반복 실험 결과, 0.1mV, 0.3mV의 우수한 표준편차를 보였다. 유기산들에 대해서도 감응하였으며, 감응 패턴 역시 유기산의 음이온의 친유성에 따른 것으로 나타났다.

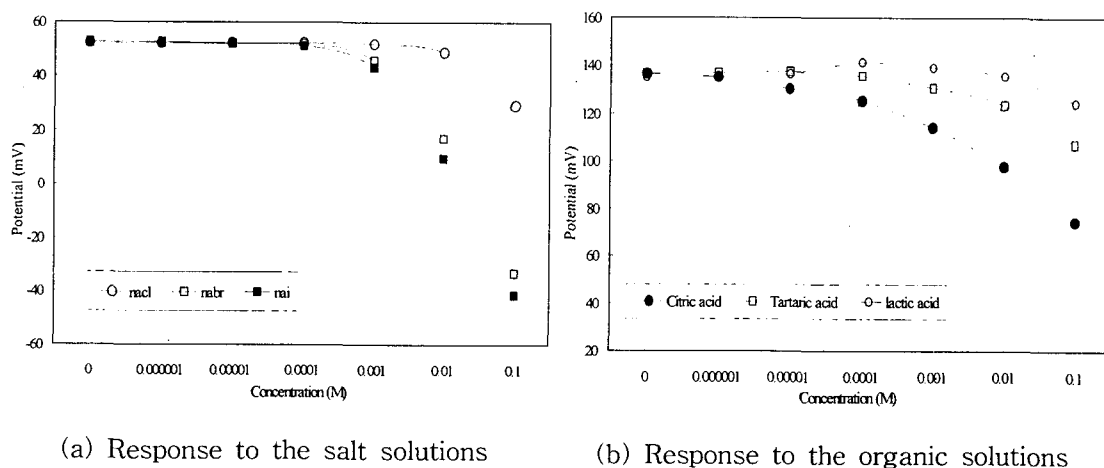
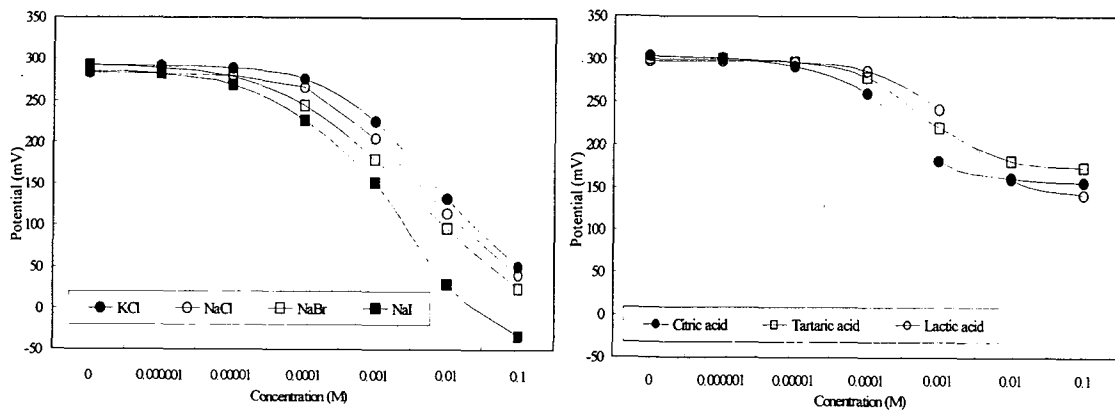


Fig. 7 Potential changes of tridodecylmethylammonium chloride membrane according to change of concentration of taste stimuli.

그림 8은 맛물질에 대한 Mn porphyrin막의 감응 특성을 보여 준다. TDMA막과 마찬가지로 전위차가 감소하는 경향을 보였으며, 감도는 훨씬 높았다. 음이온에 대한 감응 순서는 $Cl < Br < I$ 이므로 TDMA막과는 다른 감응 양상을 보였다. Mn porphyrin막은 Hofmeister 서열에서 이탈한 반응 특성을 나타내도록 개발된 물질로 알려져 있다. NaCl에 대한 감도는 $-52.3mV/decade$ 였다. NaCl 0.01M, 0.1M에 대한 반복 실험 결과, 1.6mV, 1.1mV의 표준 편차를 나타내었다.



(a) Response to the salt solutions (b) Response to the organic acid solutions

Fig. 8 Potential changes of Mn porphyrin membrane according to change of concentration of taste stimuli.

4. 요약 및 결론

식품의 맛 중, 신맛과 짠맛은 주로 수용액 속의 전해질 물질들에 의해 발현되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 신맛과 짠맛을 평가할 수 있는 전자 혀의 센서부는 전해질 물질들에 반응하여 전기 신호를 발생시켜야 한다. 본 연구에서는 전해질 물질들에 대해 선택적/비선택적으로 반응하는 감응 소자를 어레이로 구성한 전자 혀의 센서부를 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위해서, 6종의 전기 활성 물질이 도핑된 고분자 막을 제작하고 전극체에 장착하여 고분자 막 전극을 제작하였으며, 7종의 맛물질들에 대한 전기 화학 반응을 통해 발생하는 막 전위차를 조사하였다.

Valinomycin막은 양이온 선택성 전극으로서 K^+ 에 대해 약 $56mV/decade$ 의 전위차 변화 양상을 보였으며, Na^+ 에 대해서는 거의 감응하지 않았다. 또한, 신맛 물질들에 대해서 전위차의 변화가 거의 나타나지 않았다. Calix[4]arene, MDE막은 Na^+ 에 대해서 $57.3mV/decade$, $51.7mV/decade$ 의 전위차 변화 양상을 보였으며, K^+ 과 신맛 물질들에 대해서도 비선택적 감응 특성을 보였다. TDDA 막은 H^+ 이온 선택성 고분자 막으로서 신맛 물질의 저농도 ($<0.01M$)에서는 전위차가 증가하는 양상을 보였으나, 고농도 ($>0.01M$)에서는 유기산의 음이온 영향으로 전위차가 다시 감소하였다. 그리고, 짠맛 물질의 음이온의 영향에 의해서도 전위차

감소하는 양상을 보였다. TDMA 막은 짠맛 물질들에 대해서 $I^- > Br^- > Cl^-$ 의 Hofmeister 서열에 따라 전위차 변화 양상을 보였다. 그리고, 신맛 물질들에 대해서도 구연산>주석산>젖산의 순서로 전위차 변화 양상을 보였다. Mn porphyrin 막은 $I^- > Br^- \approx Cl^-$ 의 순서로서 Hofmeister 서열에서 이탈한 양상의 전위차 변화를 나타내었다. 그리고, 신맛 물질들에 대해서도 TDMA 막과는 다른 양상으로 반응하였다.

위의 6 종의 고분자 막 실험을 통해, valinomycin, calix[4]arene, MDE을 이용하여 수용액 속의 양 전해질 물질에 대한 정보를, 그리고 TDMA, Mn porphyrin 막을 이용하여 수용액 속의 음 전해질 물질에 대한 정보를 추출할 수 있고, 유기산의 저 농도(<0.01M) 시료에서는 TDDA 막이 H^+ 에 대한 정보를 추출할 수 있을 것으로 판단되었다.

참고 문헌

1. Belder, L.M. 1954. A theory of taste stimulation, *Journal of General Physiology* 38 : 133-139.
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. Koryta, J.. 1975. *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press, London.
4. Kurihara, K. K. Yoshi, and M. Kashiwayanagi. 1986. Transduction mechanism in chemoreception, *Comparative Biochemistry and Physiology* 85A(1) : 1-22.
5. Mclaughlin S. and R.F. Margolskee. 1994. The sense of taste, *American Scientist* 82(November-December) : 538-545.
6. Toko, K. 1998. Electronic tongue, *Biosensors & Bioelectronics*, 13 : 701-709
7. 김재욱, 양조범, 조성환. 1995. *식품화학*, 문운당.