

전자코를 이용한 식품의 저장 특성
Characteristics of shelf-life of food products
by electronic noses

| | | |
|---------|---------|---------|
| 임종국* | 노봉수** | 김성민* |
| 정회원 | | 정회원 |
| J.G.Lim | B.S.Noh | S.M.Kim |

1. 서론

식품의 식미, 선택 및 조직감등과 더불어 오감중의 하나인 후각을 통해 사람은 식품에 대한 식욕을 느끼게 된다. 또한 사람은 식품 고유의 향(odor)으로부터 식품의 변질 유무를 감지할 수 있으며 식품 품질을 관능적으로 평가하게 된다. 이러한 사람에 의한 주관적인 평가 방법은 개인의 식별 능력 및 표현 방법의 차이로 재현성 있는 결과를 도출하기는 어렵다. 이에 보다 객관적이고 근거가 제시될 수 있는 방안이 바로 기기를 이용하여 향의 특성을 파악하는 것이다. 식품 고유의 특성인 향에 대해 기기를 이용하여 감지해 내는 기술로서는 Gas chromatography(GC) 또는 GC/Mass spectrometer(MS)를 사용하여 분석하는 방법과 화학적인 센서 배열 시스템인 전자코 시스템(electronic noses system)을 이용하는 방법이 있다(Hodgins et al., 1995). GC/MC등에 의한 분석은 향에 함유되어 있는 혼합기체의 분리 및 정성, 정량 분석에 적합하지만, 식품 내의 각 성분들로 인한 향의 특성을 표현할 수 없는 제약이 있다(Kim, 1997; Noh, 1999). 이러한 단점을 보완하기 위하여 인간의 후각인지 시스템 및 후각 수용체(olfactory receptor)를 전자코 시스템에 접목시켜 객관적이고 자동화된 식품 검사 방법 등이 개발되고 있다.

전자코 시스템은 후각을 인지하는 인간코의 기능과 유사하게 구성되어 있다. 크게 두 부분으로 분류하면, 특정 향에 대해 반응하는 코의 후각세포들은 가스 센서 배열들에 해당되며, 각각의 센서에서 전기적인 신호를 처리하고 이를 패턴 인식 소프트웨어를 이용하여 향을 감별하는 부분은 두뇌와 같은 역할이라고 할 수 있다(Hong et al., 1995). 후자의 패턴 인식 신호 처리 기술은 센서 출력 데이터를 그래프 분석(graphical analysis), 주성분 분석(principal component analysis), 군집 분석(cluster analysis), 신경회로망 분석(neural network analysis)등과 같은 후처리 과정을 거쳐 측정된 식품의 품질 검사를 가능케 한다(Naresh, 2001).

방부제(antiseptic) 처리를 하지 않은 천연 또는 제조과정을 거친 식품은 시간의 경과 및 온도의 변화에 따라 부패 과정에 들어가고, 이러한 과정 중에 식품의 고유의 향이 변질되기 시작한다.

* 전북대학교 농과대학 생물자원시스템공학부 생물자원기계공학전공(농업과학기술연구소)

** 서울여자대학교 식품미생물공학과

본 연구에서는 6개의 metal oxide 센서로 구성된 전자코 시스템을 이용하여 저장 온도 및 시간의 변화에 따른 우유와 두부의 향 특성 및 센서들과의 연관성을 그래프 분석, 주성분 분석 및 군집 분석을 통하여 분석하고 우유와 두부의 저장 기간을 예측하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 전자코 시스템

본 연구는 서울여자대학교 식품미생물공학과에서 이루어졌으며, 연구에 사용된 장비는 (주)한빛 Instrument(Seoul, Korea)에서 제작한 것으로서, 6개의 metal oxide sensor(MOS)가 장착되어 구성되어 있다. Table.1은 사용된 6개의 센서에 관한 사양이며, Fig.1은 실험에 사용된 전자코 시스템의 구성도이며 습도에 대한 영향을 감소시키기 위해 대기 흡입쪽에 실리카 겔을 넣은 유리관을 부착하였다.

Table.1 Metal oxide sensors used in electronic nose system

| Sensor No. | Sensor model | Specification |
|------------|--------------|----------------------------------|
| 1 | TGS825 | Hydrogen sulfide |
| 2 | TGS824 | Ammonia |
| 3 | TGS880 | Hydrocarbon volatile vapors |
| 4 | TGS822 | Alcohol & organic solvent vapors |
| 5 | TGS800 | Air contamination |
| 6 | TGS813 | Combustible gas |

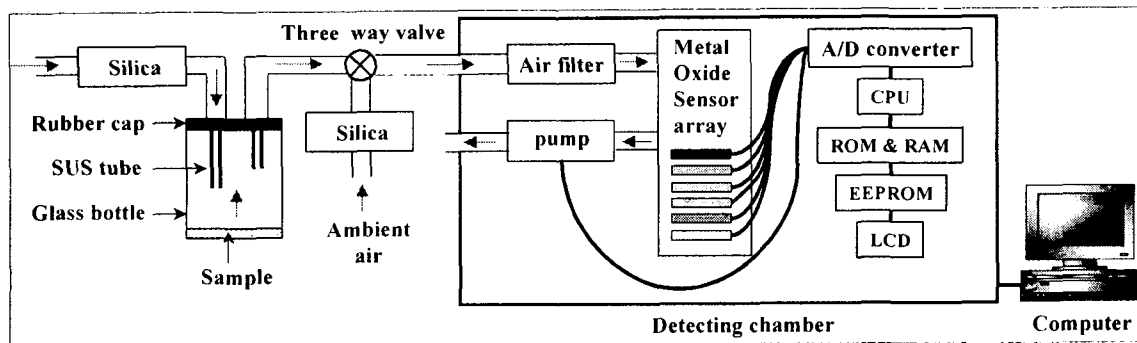


Fig.1 Schematic diagram of electronic nose system

나. 우유와 두부

측정 시료로 사용된 우유는 유통기한이 동일한 일반 우유(Seoul Milk, Korea)와 저지방우유(유지방 1%)를 시료로 사용하였으며 각각 4℃, 15℃ 및 30℃의 온도 상태에서 시료를 채취하여 4일 간격으로 20일 동안 4회 반복하여 측정하였다. 또한 유통기한이 동일한 두부(생명물두부, Korea)를 구입하여 5℃ 및 25℃로 온도를 설정하여 채취한 시료를 측정에 사용하였다. 저온 상태의 5℃ 두부인 경우에는 일(day) 간격으로 19일 동안 저장된 시료를 3회 반복 측정하였으며, 고온 상태의 25℃ 두부의 경우에는 시간(hour)간격으로 120시간까지 3회 반복 측정하여 이용하였다.

다. 그래프 분석, 주성분 분석 및 군집분석을 이용한 데이터 분석

그래프 분석으로 센서와 저장온도 및 저장기간과의 관계를 시각적으로 파악하였다. 주성분 분석 및 군집 분석은 MATLAB(version 5.3, student edition, Mathworks) 소프트웨어와 PLS Toolbox를 이용하였다. 주성분 분석에 있어서 측정변수는 측정에 사용된 6개의 센서로, 관측 대상은 저장기간으로 하였으며, 군집 분석의 경우 관측대상을 6개의 센서로 하여 상사성(Similarity)이 높은 센서별로 군집화하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 측정된 데이터의 그래프 분석

그래프 분석에서 사용된 데이터는 각각의 일자 및 시간에 반복 측정된 수치의 평균값을 도시하였다. Fig.2와 Fig.3은 6개의 센서로 감지된 일반우유와 저지방우유의 향특성을 온도와 시간의 변화에 따른 경향을 나타낸 것이다. 여기서, x축은 저장 기간으로서 4일 간격으로 측정되었으며 y축은 전자코의 저항비율값(Ratio of resistance)으로서 저항비율값은 공기저항값 (R_{air})에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값 (R_{gas})의 비율로 표현하였다. R_{air}/R_{gas} 의 비율이 낮으면 향시료와 센서와의 반응의 정도가 높은 것을 나타내어 준다. 저항 일반우유의 그래프에서 알 수 있듯이 저온상태(4°C)에서는 저장기간이 증가하여도 저항비율값의 변화에 큰 변동이 없었으나 고온상태(30°C)에서는 TGS824 및 TGS822 센서로 측정된 저항비율값이 감소됨을 관찰할 수 있다.

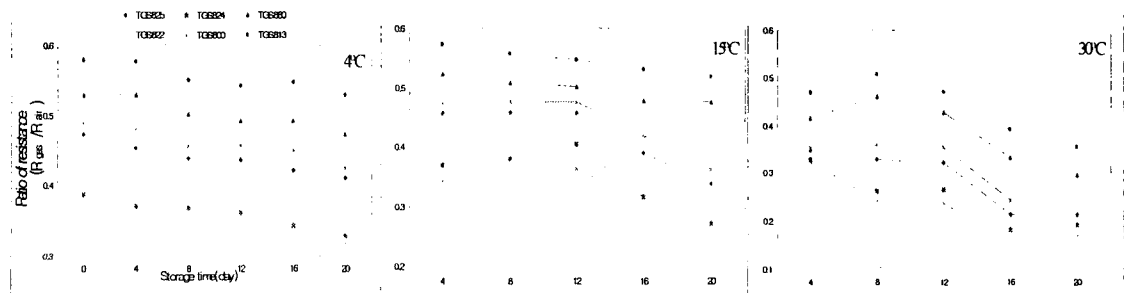


Fig.2 Changes in R_{air}/R_{gas} of general milk during storage at various temperatures.

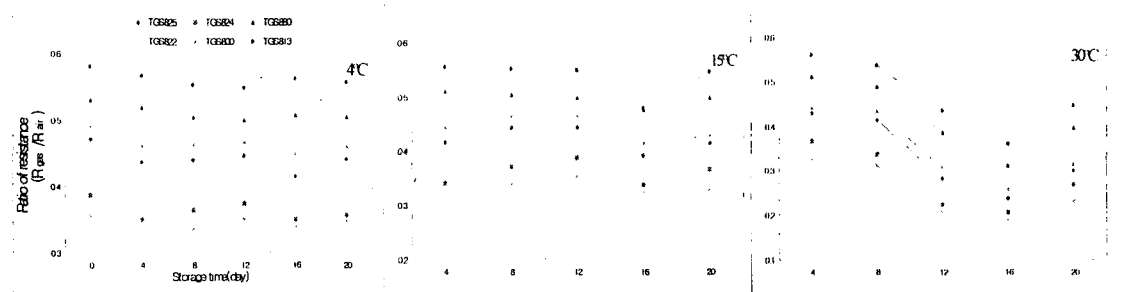


Fig.3 Changes in R_{air}/R_{gas} of low fat milk during storage at various temperatures.

Fig.4는 두부의 저장온도 및 저장기간의 변화에 따른 저항비율값을 도시한 것이다. 저온 저장(5°C)과 고온 저장(25°C)의 그래프에서 관찰할 수 있듯이 TGS813, TGS880, TGS824와 TGS822, TGS825, TGS800의 센서들이 각각의 비율값의 차이를 보이며 감소 추세의 경향이 있음을 관찰할 수 있다. 즉 두부의 저장온도가 높을수록 품질 변질과 더불어 향의 변화가 있음을 알 수 있으며, 저항비율값도 저온 및 고온 상태하에서 시간이 경과함에 따라 감소됨을 그래프를 통해서 보여주고 있다.

Fig.5의 30°C로 저장된 저지방 우유와 5°C로 저장된 두부의 센서의 감응 정도를 방사형 그래프를 통해 나타낸 것이다. 측정에 사용된 6개의 Metal oxide 센서의 경우 우유와 두부의 시료에 대해 온도와 시간에 상관없이 TGS813과 TGS880의 저항비율값이 높게 나타남을 알 수 있었다.

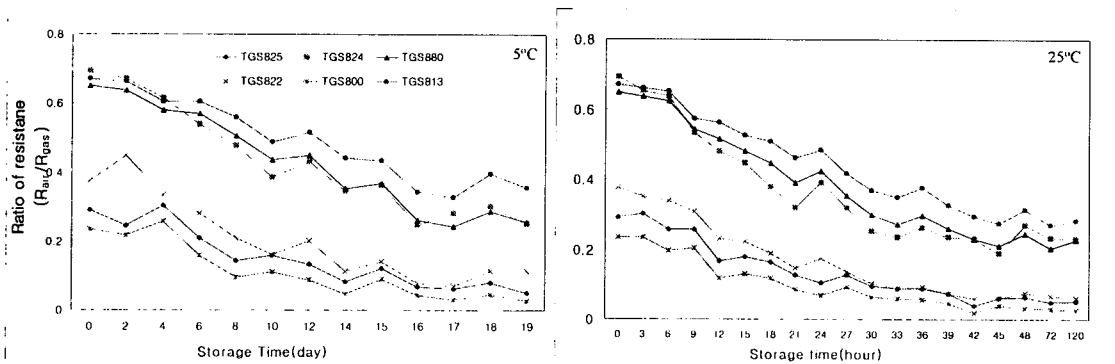


Fig.4 Changes in R_{air}/R_{gas} of soy-bean curd during storage at various temperatures.

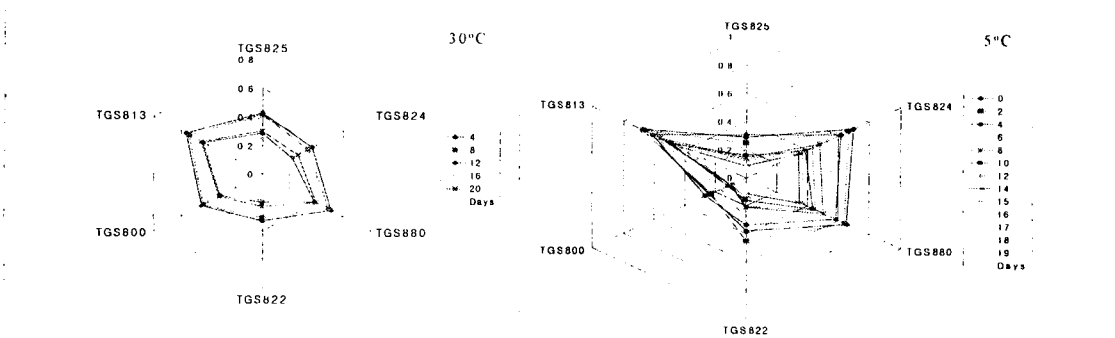


Fig.5 Diagram of metal oxide sensors

나. 주성분 분석을 이용한 데이터 분석

우유와 두부의 저장 기간을 예측하기 위하여 6개의 센서로부터 얻은 저항 비율값을 측정변수로 하고 각각의 측정 시간을 관측대상으로 하여 주성분 분석을 실시하였다. Fig.6과 Fig.7은 각각 일반 우유(15°C, 30°C)와 두부(5°C, 25°C)의 저장 상태에서 저장기간에 대한 주성분 분석을 실시한 것이다. Fig.6은 x축에 PC(principal component) 1을 y축에 PC2로 도시한 것이고, Fig.7은 x축에 PC1을 y축에 PC3으로 하여 저장 기간을 plot한 것이다. 여기서 PC1

의 주성분 기여율이 90%이상이므로 여기에 포함된 정보에 대해 신뢰할 수 있다. Fig.6의 PC1의 0을 중심으로 좌측의 (+)값 영역에는 저장 기간이 짧은 시간이 분포되어 있으며 이 영역의 우유가 더 신선하다고 말할 수 있다.

Fig.7 PC1과 3을 이용하여 5°C 및 25°C의 저장 온도에서 두부의 저장시간을 plot에 도시한 것이다. PC1의 0을 기준으로 하여 (+)영역에는 저장기간이 짧았으며, (-)영역에는 품질의 변화가 일어났다고 볼 수 있는 비교적 저장기간이 긴 데이터가 분포되어 있었다. Fig.6과 Fig.7의 주성분 분석의 경우와 같이 식품의 품질 관리시 전자코 시스템에 의해 측정된 데이터를 이용할 경우 저장온도와 저장기간에 따른 신선도를 검사 및 예측할 수 있을 것이다.

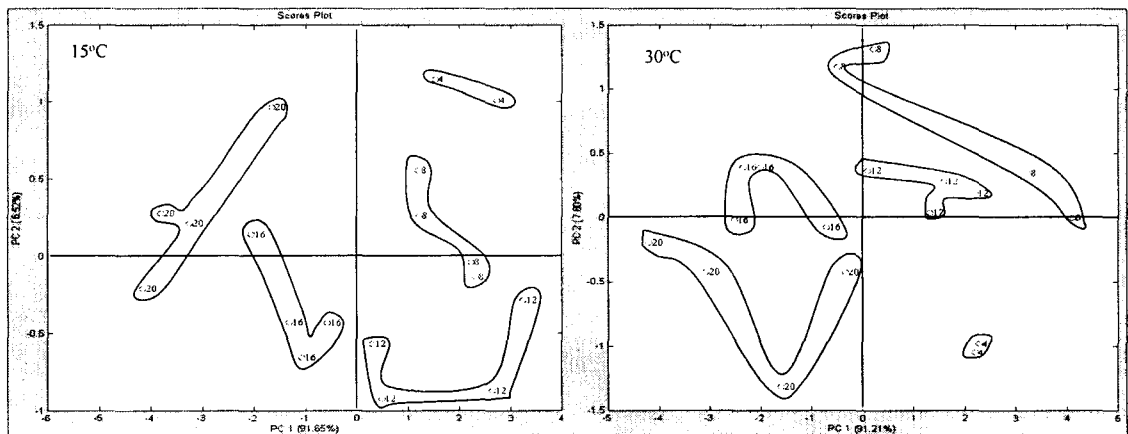


Fig.6 Scores plot principal component analysis of storage time.(cases of general milk)

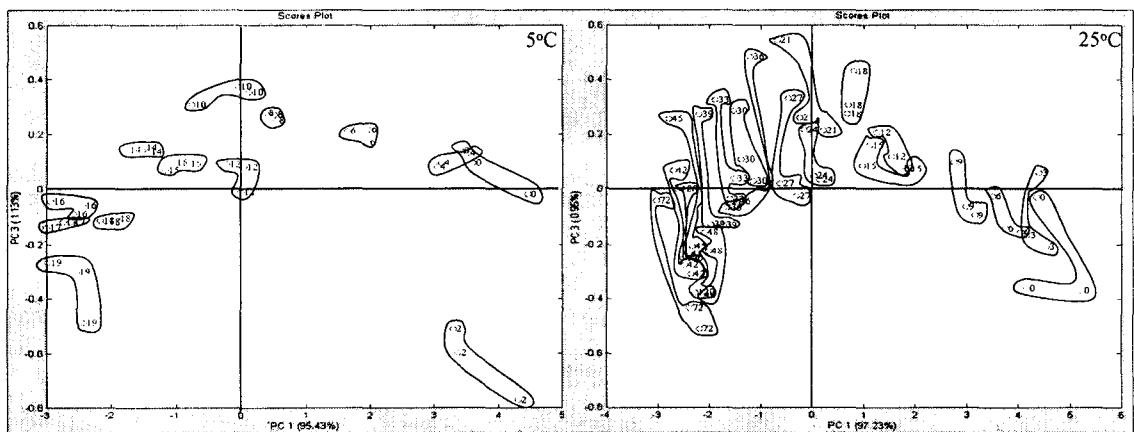


Fig.7 Scores plot principal component analysis of storage time.(cases of soy-bean curd)

다. 군집 분석을 이용한 데이터 분석

Fig.8은 4°C로 저장된 일반 우유와 25°C로 저장된 두부에 대해 측정된 센서의 저항비율값을 이용하여 센서별로 군집 분석을 실시한 것이다. Table.2는 처음 센서별로 연관되어진 그룹을 묶어 표로 나타낸 것이며, TGS825와 TGS800 센서의 경우 30°C 일반 우유의 경우를 제외하고는 모두 처음 연관성이 있었으며, TGS880과 TGS813도 최초 연관성이 높은 것으

로 분석되어 졌다. 이러한 군집 분석을 통하여 시료에 반응하는 6개의 센서에 대해 연관성이 높은 센서들로 군집화하여 각각의 시료의 특성에 맞는 센서를 선택하여 사용함으로써 시스템의 최적화를 구성할 수 있을 것이다.

Table.2 Relation of MOS using cluster analysis

| Food products | Temp.(°C) | Metal oxide sensors | | | | | |
|---------------|-----------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | TGS825 | TGS800 | TGS822 | TGS824 | TGS880 | TGS813 |
| Soy-bean curd | 5 | ■ | ■ | | ■ | ■ | |
| | 25 | ■ | ■ | | | ■ | ■ |
| General milk | 4 | ■ | ■ | | | ■ | ■ |
| | 15 | ■ | ■ | | | ■ | ■ |
| | 30 | | | ■ | ■ | | |
| Low fat milk | 4 | ■ | ■ | | | ■ | ■ |
| | 15 | ■ | ■ | | | | |
| | 30 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |

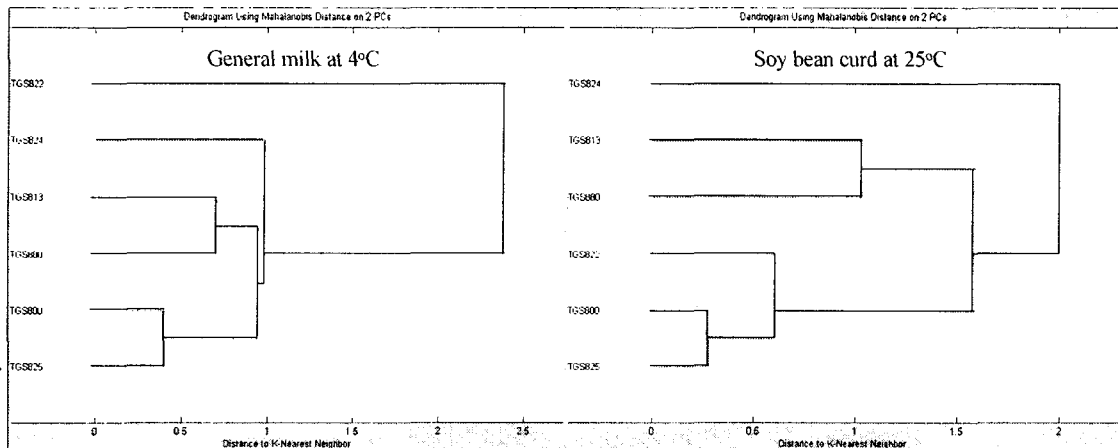


Fig.8 Dendrogram of MOS using autoscaling and distance on 2PCs

4.요약 및 결론

지금까지 전자코 시스템을 이용하여 우유와 두부의 저장 특성에 대해 다양하게 분석해 보았다. 일반우유, 저지방우유 및 두부의 저장온도와 저장기간에 따른 metal oxide 센서의 변화를 그래프로 분석해 본 결과, 우유의 경우 저온 저장 상태(4°C)에서는 저항 비율값의 변동이 크지 않았으나 고온 저장 상태(30°C)에서는 감소 추세의 경향이 발견되었다. 이는 고온 상태로 장기간 저장시에 향시료와 센서의 반응정도가 높은 것을 나타내어준다. 또한 두부의 경우에는 저온(5°C)과 고온(25°C)에서 각각의 저장기간을 19일과 120시간까지 저장하였을 때 센서의 반응정도가 높게 나타났으며, 그래프에서도 R_{air}/R_{gas} 의 비율도 감소 추세가 있음을 알 수 있었다. 주성분 분석을 이용하여 분석하였을 경우에, 각각의 저장온도와 저장기

간에 따른 식품의 신선도를 예측할 수 있음을 시사하였는데, PC1의 0을 중심으로 (+)영역에는 저장기간이 짧은 시간대가 분포되어 있었으며 (-)영역으로 갈수록 식품이 변질되어가고 볼 수 있는 장기간의 시간대가 분포되어 있었다. 마지막으로 군집 분석을 통하여 각각의 저장 온도와 기간에 따른 센서의 연관성을 도출함으로써 식품의 향 특성에 적합한 센서 선택 시 유용하게 이용될 것으로 사료된다.

종합해보면, 전자코 시스템은 저장 온도 및 저장 기간에 따른 식품의 품질을 예측할 수 있으며 이를 제조 및 유통과정에 적용시킨다면 보다 효율적으로 식품의 변질 여부를 검사할 수 있을 것으로 예상된다.

5. 참고문헌

1. Hodgins, D. and D. Simmonds. 1995. Sensory technology for flavor analysis. *Cereal Foods World* 40:186~191.
2. Hodgins, D. The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications. *Sensors and Actuators - B - Chemical Biochemical Sensors*. 26~27:255~258.
3. Hong, H. K., H. S. Park, D. H. Yun, H. W. Shin, C. H. Kwon and K. C. Lee. 1995. Technical trend of electronic nose system. *The Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*. 8(4):509~517.
4. Kim, S. L. 1997. 전자코(Electronic Nose)에 의한 식품의 향미 분석. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30:126~258.
5. Naresh, M., P. Alex and I. Chrysanthakis. 2001. Milk-sense: a volatile sensing system recognises spoilage bacteria and yeasts in milk. *Sensors and Actuators - B - Chemical Biochemical Sensors*. 72(1):28~34.
6. Yang, Y. M., B. S. Noh and H. K. Hong. 1999. Prediction of freshness for milk by the portable electronic nose. *Food Engineering Progress* 3(1):45~50.