

# 식용유 향에 대한 가스 센서의 과도응답

## Transient response of gas sensors to edible oil flavour

이정우\*

노봉수\*\*

김성민\*

정희원

J. W. Lee

B. S. Noh

S. M. Kim

### 1. 서론

최근 국민 식생활이 서구화로 변화하면서 식용유의 수요량도 급격히 증대되었다. 식용유는 장기간 고온에서 사용하기 때문에 여러 종류의 화학반응이 발생하여 각종 휘발성 산화 생성물 및 비휘발성 산화 생성물이 생성된다. (Kim et al., 1999). 휘발성 산화 생성물은 고유의 휘발성 향(odor)성분을 발생시키는데 이것은 식품의 변질 유무 및 식품의 품질 평가에 기준으로 중요하게 이용된다. (Noh et al., 2000). 현재까지 식용유는 생산과정에서는 품질관리가 엄격하게 되어 왔지만 유통과정과 소비과정에서의 품질 관리와 품질 검사 면에서는 미흡했던 것이 사실이다. 그리고 식용유의 품질관리 측면에서 향 성분의 분석 역시 규격화되지 못하는 관능평가법과 고가 분석 장비인 GC 또는 GC/MC가 주로 사용되었다. 하지만 관능검사나 GC/MC에 의한 분석은 전처리 과정을 거쳐야 하므로 많은 시간과 노동력 그리고 숙련된 작업자가 필요하므로 누구나 손쉽게 사용할 수 가 없다 (Bartlett et al., 1997). 그래서 이러한 단점을 보완하기 위하여 개발되어진 것이 전자코 시스템이다. 전자코 시스템은 다중 센서 배열을 이용하여 특정 향 성분과 각각의 센서에서의 반응을 전기화학적 신호로 나타내며 이 신호를 패턴인식 신호 처리 기술 이용하여 향 성분을 분석하는 장치로 신속하고 편리한 비 파괴적 분석이 가능하며 저렴하다는 장점을 갖고 있다.

일반적으로 전자코 시스템은 방향 성분에 의해 급격하게 변화하는 다중 센서 배열의 정상상태의 신호를 모아 패턴인식 과정을 거침으로 방향 성분을 분석하였다. 하지만 이 과정에서 대부분 과도 응답은 무시하게 되는데 이는 과도응답에서 나타나는 휘발성 향 성분을 식별하는 유용한 정보도 같이 무시하게 된다. 최근에 들어와서는 과도응답이 정상상태의 신호보다 방향 성분의 인식에 대해 더 많은 효과가 있다고 증명되고 그에 대한 연구도 활발히 진행되고 있는 상황이다. (Galdikas et al., 2000). 또한 전자코 시스템의 센서 기술이 발전할 수록 인간이 맡는 향기는 물론 인간이 맡을 수 없는 화학물질에도 반응하는 센서의 특성 때문에 순간적인 휘발성 방향 성분의 인식이 가능한 정확성과 신속성을 고려한 과도응답에 의한 향 분석 방법이 절실히 요구된다. (Abe, et al., 1987).

본 연구는 6개의 metal oxide sensor(MOS)로 구성된 전자코 시스템을 이용하여 가열 시간에 대한 식용유의 향 특성을 가스센서의 과도응답으로부터 분석하고자 하였다.

### 2. 재료 및 방법

\* 전북대학교 농과대학 생물자원시스템공학부 생물자원기계공학전공(농업과학기술연구소)

\*\* 서울여자대학교 식품미생물공학과

### 가. 전자코 시스템

본 연구에 사용된 전자코 시스템은 6개의 metal oxide sensor(MOS)가 장착된 가스분석 장치를 포함하고 있다 (Kim et al., 2001). 연구에 사용된 데이터는 서울여자대학교 식품미생물공학과에서 얻어졌으며, 사용된 센서는 Figaro사에서 생산한 것으로 각 센서에 반응하는 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Metal oxide sensors used in electronic nose system

Sensor no.	Responding chemicals	Sensor model
S <sub>1</sub>	Ammonia & amine	TGS826
S <sub>2</sub>	Hydrogen sulfide	TGS825
S <sub>3</sub>	Methane natural gas	TGS842
S <sub>4</sub>	Alcohol & organic solvents	TGS2620
S <sub>5</sub>	Butane LP gas	TGS2610
S <sub>6</sub>	Air contamination	TGS800

### 나. 실험재료 및 방법

측정 시료는 유통기한이 동일한 대두유(soybean oil)를 사용하였다. 초기상태(0 hour)는 가열하지 않는 상태에서 채취하여 측정하였고 나머지 시료는 오일 bath를 이용하여 190℃에서 24시간 동안 가열하면서 매 4시간마다 표본 추출하여 각각 4회씩 반복 측정하였다. 실험의 특성상 고온 상태에서 바로 측정이 불가능하므로 4℃로 냉각 보관한 후 측정을 실시하였다. 향 성분 측정 시 시료 용기는 향온 수조를 이용하여 30℃로 향 추출 온도를 일정하게 유지하였다.

### 다. 데이터 분석

본 연구에서는 측정 데이터를 분석하기 위하여 프로그래밍 언어인 MATLAB(version 5.3, student edition, Mathworks, USA)를 이용하여 과도 응답을 분석하는 프로그램을 작성하였다. 작성된 프로그램에서는  $R_{gas}/R_{air}$ 에 대한 지수함수의 시정수(time constant)와 계수를 구하여 향 특성과 변수들간의 관계를 밝히고자 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 가스 센서의 과도 응답

공기에 대한 센서의 저항을  $R_{air}$ 라하고 가스에 대한 센서의 저항을  $R_{gas}$ 라 하면  $R_{gas}/R_{air}$ 의 비율이 작으면 작을수록 휘발성 향 성분과 센서와의 반응 정도가 높다는 것을 나타낸다. 그림 1의 (A)는 전자코 시스템에 의해 측정된 6개 센서의 신호를 보여 주고 있다. 처음에는 신선한 공기를 계속 유입시켜 정상상태에서 저항의 평균값으로  $R_{air}$ 를 측정한다.  $R_{air}$ 를 측정하고 나면 가스가 센서에 유입되는데 이에 반응하여 센서의 저항은 급격히 변한다. 어느 정도 가스가 유입되면 얼마간의 시간이 지난 후 다시 정상상태로 된다. 그림에서 보면 알 수 있듯이  $R_{air}$  측정 후  $R_{gas}$  값이  $R_{air}$  값의 90%가 되는 지점으로부터 40초 동안의 신호를 과도응답으로 측정하였다. 측정된 과도응답 신호는 그림 1의 (B)와 같이 나타난다. 그

림 (A)에서 측정된  $R_{air}$ 와 그림 (B)에서 측정된  $R_{gas}$ 을 가지고 다시 과도응답 시간(40 sec)에 대하여 공기에 대한 가스의 저항 비율인  $R_{gas}/R_{air}$  값을 출력한 것이 그림 2의 (C)이다. 그림 (C)에서 알 수 있듯이  $R_{gas}/R_{air}$ 의 그래프가 지수함수의 형태를 취하고 있는데 이를 이용하여 지수함수의 관계식을 세웠다.

$$R_{gas}/R_{air} = M \times \exp(1/\tau) + M_{inf} \dots \dots \dots (1)$$

식(1)은  $R_{gas}/R_{air}$ 에 대한 관계식으로  $M$ ,  $1/\tau$ ,  $M_{inf}$ 의 3개의 계수는 2D- $\tau$ -chart에서 오브젝트를 그리기 위한 변수가 된다. 이 변수들 중에 한 쌍을 추출하여 행렬을 만들게 되는데 그 행렬 값을 2차원 평면상에 도시한 것이 2D- $\tau$ -chart이다.

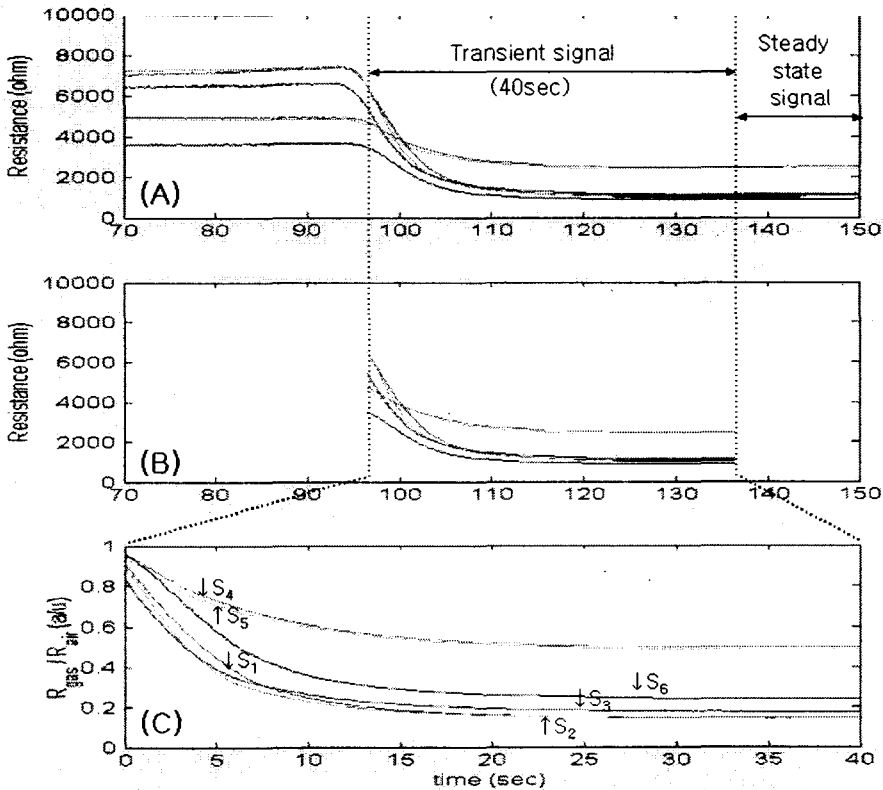


Fig. 1 Response of an array of 6 metal oxide gas sensor

**나. M과 1/τ 에 의한 2D-τ-chart**

그림 2는 시정수의 역수인 1/τ에 일대일 대응하는 M을 추출하여 행렬을 만들어 2차원 평

면상에 도시한 것이다. 이렇게 작성된 2D- $\tau$ -chart는 가장 필수적인 각 센서와 가열 시간에 대한 연관성을 나타내고 있다. 그림에 나타난 오브젝트는 각각의 가열 시간에 대한 4회 반복하여 측정된 데이터를 출력한 것이다. 센서  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_6$ 은 식용유의 동일한 가열 시간 데이터로부터 응집한 형태를 보이고 가열 시간이 증가할수록  $M$ 값과 대응하는  $1/\tau$ 값도 같이 증가하는 경향을 보였다. 이것은 식용유의 임의의 한 데이터로부터 가열시간을 예측하는데 유용한 정보로 활용될 것으로 예상된다. 그리고 그림 2에서 각각의 센서에 따라 약간의 차이가 있지만 6개 센서 모두에서 사용하지 않은 식용유(0 hour)는 확연히 구별되는 특성을 보였다. 이것은 식용유의 사용 유무를 알 수 있는 중요한 정보가 될 것 예상된다. 센서  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ 는 식용유의 가열 시간에 대한 센서의 반응이 별 다른 의미를 내포하고 있지 않은데, 이것은 전자코 시스템 설계에서 센서 선택 시 참고 자료로 유용하게 활용 될 것으로 사료된다.

이와 같이 전자코 시스템에서 센서의 과도 응답 특성을 이용하여  $M$ 과  $1/\tau$ 에 의한 2D- $\tau$ -chart 을 이용하면 식용유의 가열 시간의 예측과 품질관리 등과 같은 식용유의 신선도 검사에 유용한 정보로 사용 될 수 있을 것이며, 전자코 시스템 설계에서 센서의 종류와 수를 선택할 때 유용한 근거자료로 이용 할 수 있을 것으로 예상된다.

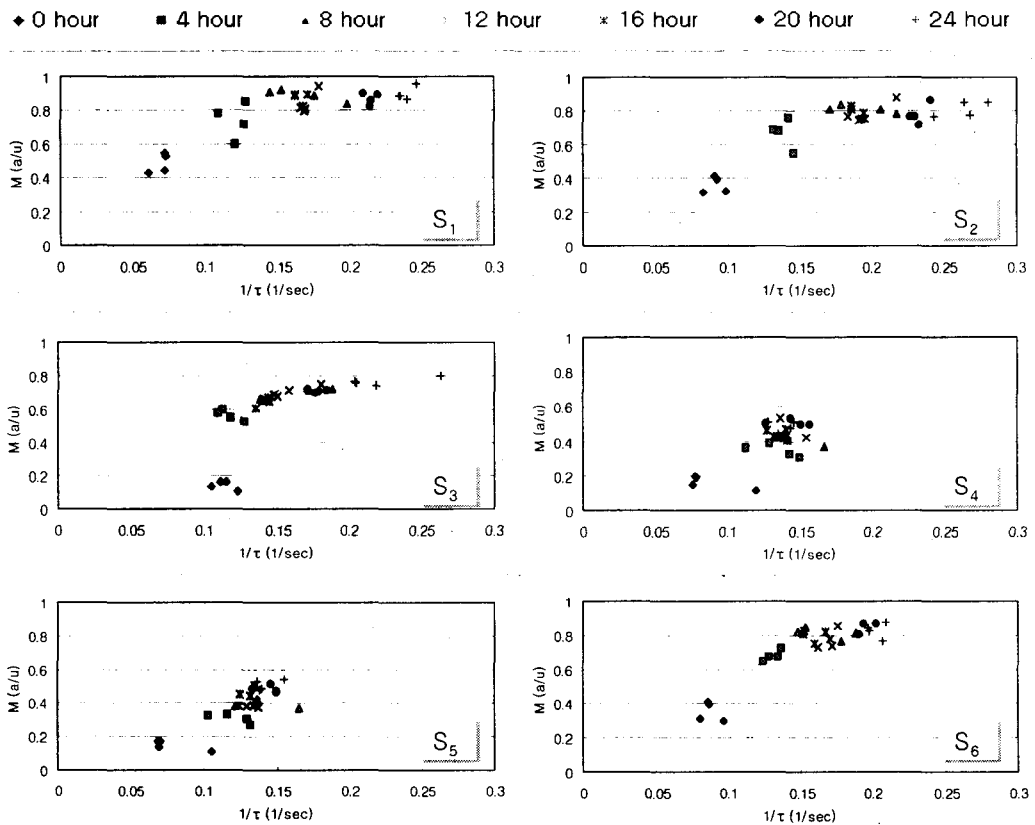


Fig. 2 The 2D- $\tau$ -charts composed of  $1/\tau$  and  $M$  from transient responses.

#### 다. $M_{inf}$ 와 $1/\tau$ 의한 2D- $\tau$ -chart

그림 3은 그림 2에서와 마찬가지로 시정수의 역수인  $1/\tau$ 에 일대일 대응하는  $M_{inf}$ 를 추출하여 행렬을 만들어 2차원 평면상에 도시한 것이다. 2D- $\tau$ -chart 상에서  $M$ 은 식용유의 가열 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 보이는데,  $M_{inf}$ 는 반대로 식용유의 가열시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 그림 3도 그림 2와 비슷한 성향을 보였는데 센서  $S_1, S_2, S_6$ 은 식용유의 가열시간과 연관성이 높게 나타났으며 센서  $S_3, S_4, S_5$ 는 연관성이 낮게 나타났다. 그리고 2D- $\tau$ -chart 상에서  $M_{inf}$  보다는  $M$ 의 변화의 크기가 크게 나타나는데  $M_{inf}$  보다  $M$ 의 식용유의 휘발성 향 성분의 식별 정보가 더 많다고 분석된다.  $M_{inf}$ 와  $1/\tau$ 에 의한 2D- $\tau$ -chart를 이용하여 방향 성분 분석에 이용하면 식품의 품질 관리와 품질 검사와 같은 응용분야에 유용하게 사용 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한  $M$ 과  $1/\tau$ 의 2D- $\tau$ -chart와  $M_{inf}$ 와  $1/\tau$ 의 2D- $\tau$ -chart를 동시에 활용한다면 오차를 줄이고 더욱 정확한 방향 성분의 분석에 유용하게 활용 될 것으로 예상된다.

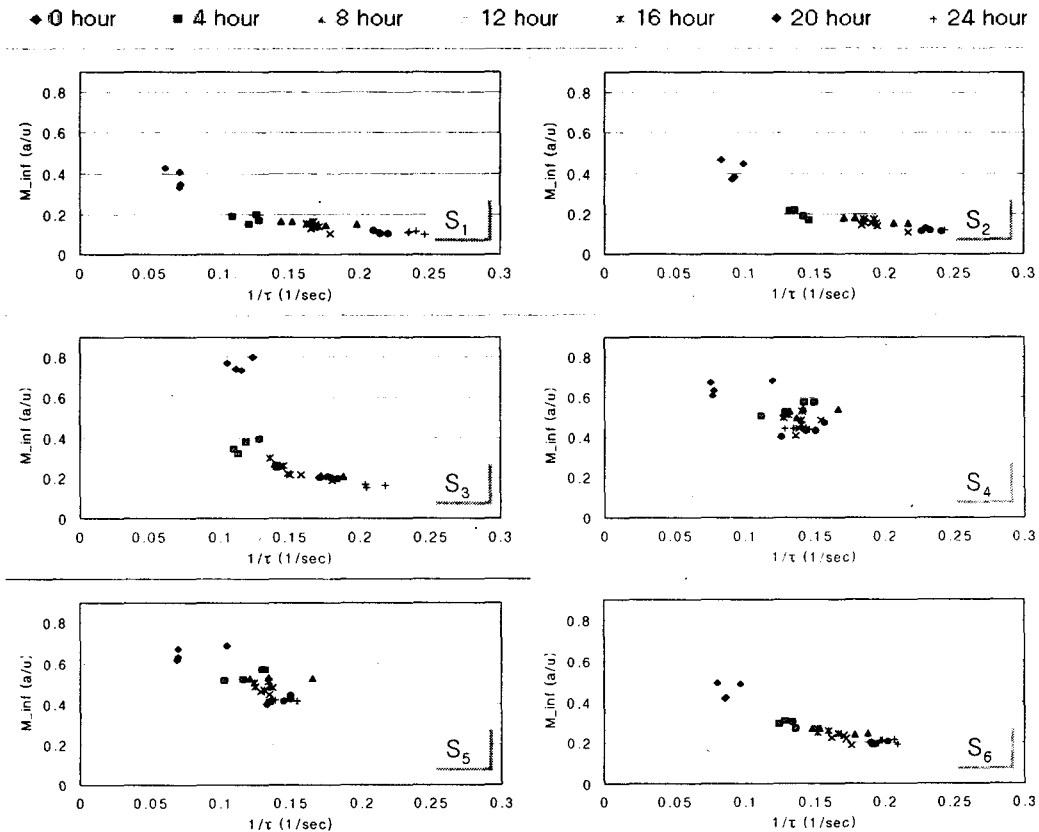


Fig. 3 The 2D- $\tau$ -charts composed of  $1/\tau$  and  $M_{inf}$  from transient responses.

#### 4. 요약 및 결론

가스센서의 과도응답에 의한 휘발성 방향 성분의 분석은 다음과 같은 특징을 갖는다.

1) 이전까지 정상상태에서의 분석은 안정화된 상태까지 향 성분을 측정해야 하지만 과도응답에 의한 분석은 과도상태만 필요로 하기 때문에 정상상태의 응답까지 기다릴 필요 없이 실험에서 발생하는 시간적 손실을 줄일 수 있다.

2) 정상상태의 분석은 평균값을 이용하기 때문에 오차나 간섭을 무시 할 수밖에 없다. 하지만 과도상태의 응답은 매개변수의 조합에 의하여 향 성분을 인식하기 때문에 오차나 간섭으로부터 최대한 정확한 정보를 활용하여 정확한 향 성분을 인식할 수 있다.

결과적으로 전자코 시스템에서 센서의 과도응답을 이용하면 휘발성 방향 성분에 대하여 더욱 빠르고 정확한 분석이 가능해지기 때문에 식용유와 같은 식품의 조리나 유통 과정에서 발생하는 향 성분의 분석을 통하여 식품의 품질관리와 품질 검사를 비롯한 신선도 예측과 같은 용도로 유용하게 활용 될 것으로 예상된다.

## 5. 참 고 문 헌

1. Abe, H., Yoshimura, T., Kanaya, S., Takahashi, Y., Miyashita, Y. and Sasaki, S. 1987. Automated odor-sensing system based on plural semiconductor gas sensors and computerized pattern recognition techniques. *Anal. Chim. Acta*, 194, 1-9
2. Bartlett, P. N., J. M. Elliott and J. W Gardner. 1997. Electronic nose and their application in the food industry. *Food Chemistry*. 51:44~45.
3. Galdikas, A., Mironas A., Senuliene D and Setkus A. 2000. Grading of Materials from 2D- $\tau$ -charts of Gas Sensro Transient Response to Microencapsulated Flavour. *Electronic Noses and Olfaction 2000*. (2)43:48
4. Kim, I. H., Y. S. Kim, S. H. Bae, K. S. Ra and D. O. Noh, 1999. Characteristic of Oxidized Components Formed in Heated Soybean Oil and Lard. *Food Science Biotechnology*. 31(2):308~313.
5. Kim, S. M., B. S. Noh and J. G. Lim. 2001. Characteristics of shelf-life of food products by electronic noses. *Proceedings of 2001 Summer Conference, KSAM*. 6(2):239~245.
6. Noh, B. S., Y. M. Yang and K. Y. Han. 2000. Analysis of Lipid Oxidation of Soybean Oil using the Portable Electronic Nose. *Food Science Biotechnology*. 9(3):146~147.