

전자코를 이용한 두부의 저장특성 분석
- 주성분 분석과 군집분석을 이용하여 -

Characteristics of Shelf-life of Soybean Curd by Electronic
Noses
- Using PCA and cluster analysis -

김성민 노봉수
정희원
S. M. Kim B. S. Noh

ABSTRACT

An electronic noses system including six metal oxide sensors was used to predict the characteristics of shelf-life of soybean curd. Soybean curd was stored at two different temperatures defined as low temperature(5℃) and high temperature(25℃). Resistance changes of the sensors were measured 13 times for 19 days at low temperature and 19 times for 120 hours at high temperature. Three different analytical methods such as graphical analysis(GA), principal component analysis(PCA), and cluster analysis(CA) were used to analyze sensors outputs. The ratio of resistance was decreased according to increasement of shelf-life. Using PCA it was possible to predict freshness and shelf-life time of soybean curds. Also, using CA it was possible to simplify an electronic nose system. Electronic nose system could be an efficient method to predict shelf-life and to evaluate quality in foods.

Keywords : Electronic nose, Soybean curd, Metal oxide sensor, Principal component analysis, Cluster analysis.

1. 서 론

식품의 식미, 선택 및 조직감 등과 더불어 오감 중의 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/MS를 사용하여 분석하는 방법과 화학적인 센서 배열 시스템인 전자코 시스템(electronic noses system)을 이용하는 방법이 있다(Hodgins and Simmonds, 1995; Hodgins, 1995). GC/MS 등에 의한 분석은 향에 함유되어 있는 혼합기체의 분리 및 정성, 정량 분석에 적합하지만, 식품 내의 각 성분들로 인

This work was supported by the financial fund provided by grant No. 2000-2-22000-007-3 from Basic Research Program of the Korea Science and Engineering Foundation. This paper was submitted for publication in March 2002, reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in May 2002. The corresponding author is S. M. Kim, Assistant Professor, Division of Bioresource Systems Engineering, Institute of Agricultural Science and Technology, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea. E-mail : <smkim@moak.chonbuk.ac.kr>.

한 향의 특성을 표현할 수 없는 제약이 있다 (Kim, 1997; Noh et al., 1998; Yang et al., 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 et al., 2001).

방부제 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.

본 연구의 목적은 6개의 metal oxide sensor (MOS)로 구성된 전자코 시스템을 이용하여 두부의 저장 온도 및 시간의 변화에 따른 센서 신호의 특성을 주성분 분석, 그래프 분석 및 군집 분석을 통하여 분석하고 두부의 저장 특성을 분석하는데 있다.

2. 재료 및 방법

가. 전자코 시스템

본 연구에 사용된 전자코 시스템은 서울여자대학교 식품미생물공학과에서 보유하고 있는 것을 이용하였다(Noh et al., 1998). 이 전자코 시스템은 6개의 MOS(Figaro Co., Japan)를 사용하였고 사용된 센서의 사양은 표 1에 표시하였다. 그림 1은

Table 1 Metal oxide sensors used in the electronic nose system

Sensor no.	Sensor model	Target chemicals
S ₁	TGS825	Hydrogen sulfide
S ₂	TGS824	Ammonia
S ₃	TGS880	Hydrocarbon volatile vapors
S ₄	TGS822	Alcohol & organic solvent vapors
S ₅	TGS800	Air contamination
S ₆	TGS813	Combustible gas

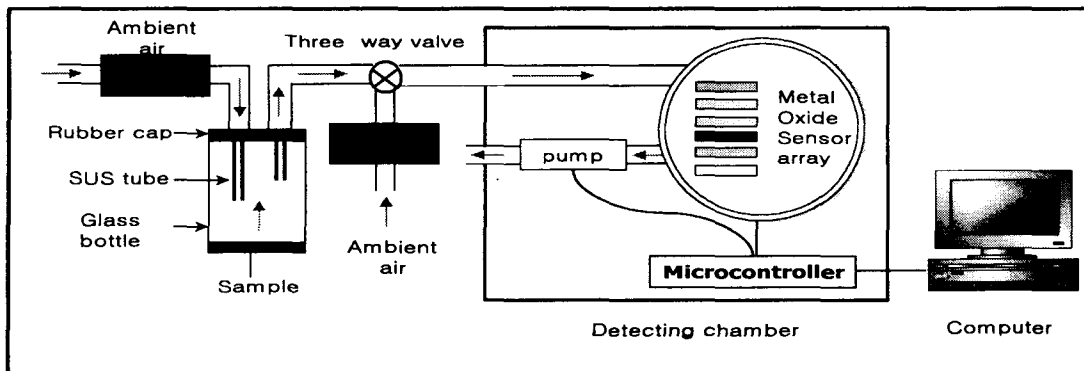


Fig. 1 Schematic diagram of electronic noses system.

실험에 사용된 전자코 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 습도에 대한 영향을 감소시키기 위해 대기 흡입구에 실리카겔을 넣은 유리관을 부착하였다.

나. 재료 및 데이터 측정 방법

측정에 사용된 시료는 유통기한이 동일한 두부(생명물두부, Korea)를 시중에서 구입하여 5°C 및 25°C로 온도로 저장하며 측정에 사용하였다. 저온 상태인 5°C 저장 두부인 경우에는 초기 데이터 측정부터 14일까지 이틀 간격으로, 15일부터 19일까지는 하루 간격으로 총 19일간 13회의 데이터가 측정되었으며 사용된 시료의 숫자는 13개이다. 상대적으로 고온 상태인 25°C 저장 두부의 경우에는 초기 데이터 측정부터 48시간까지 3시간 간격으로, 그리고 72시간과 120시간에 총 120시간 동안 19회의 데이터가 측정되었으며 사용된 시료의 숫자는 19개이다. 향추출 온도는 30도이고 각 측정치는 모두 3회 반복으로 측정하였다.

다. 데이터 분석

그래프와 방사형 plot으로 센서와 저장온도 및 저장기간과의 관계를 시각적으로 분석하였으며 주 성분 분석과 군집 분석을 이용하여 센서의 저항비율값과 저장기간과의 관계를 분석하였다. 주 성분 분석 및 군집 분석은 공학용 프로그래밍 소프트웨어(MATLAB, version 5.3, Mathworks, USA)를 이용

하였다. 주 성분 분석에 있어서 측정변수는 측정에 사용된 6개의 센서로, 관측 대상은 저장기간으로 하였으며, 군집 분석의 경우 관측대상을 6개의 센서로 하여 상사성이 높은 센서별로 군집화하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 측정된 데이터의 그래프 분석

그림 2는 두부의 저장온도 및 저장기간의 변화에 따른 저항비율 값을 도시한 것이다. 여기서, x축은 측정된 시료의 저장기간으로서 5°C 두부의 경우에는 일(day) 간격이며, 25°C 두부의 경우에는 시간(hour) 간격으로 측정하였으며, y축은 전자코의 저항비율값(Ratio of resistance)으로서 공기 저항값(R_{air})에 대한 시료 휘발성 성분의 저장값(R_{gas})의 비율로 표현하였다. 저온 저장(5°C)과 고온 저장(25°C)의 그래프에서 관찰할 수 있듯이 각 센서들의 저항비율값의 차이를 보이며 감소 추세의 경향이 있음을 관찰할 수 있다. 즉 두부의 저장온도가 높을수록 식품 품질의 변질과 더불어 향의 변화가 있음을 알 수 있으며, 저항비율값도 저온 및 고온 상태 하에서 시간이 경과함에 따라 감소됨을 그래프를 통해서 보여주고 있다. 측정에 사용된 6개의 MO 센서의 경우 두부에 대해 온도와 시간에 상관없이 연소 가스에 반응하는 센서 S_6 의 저항비율값이 높게 나타났고 공기 오염에 반응하는 센서 S_5 이 상대적으로 가장 적게 반응하는 것을 알 수 있었다.

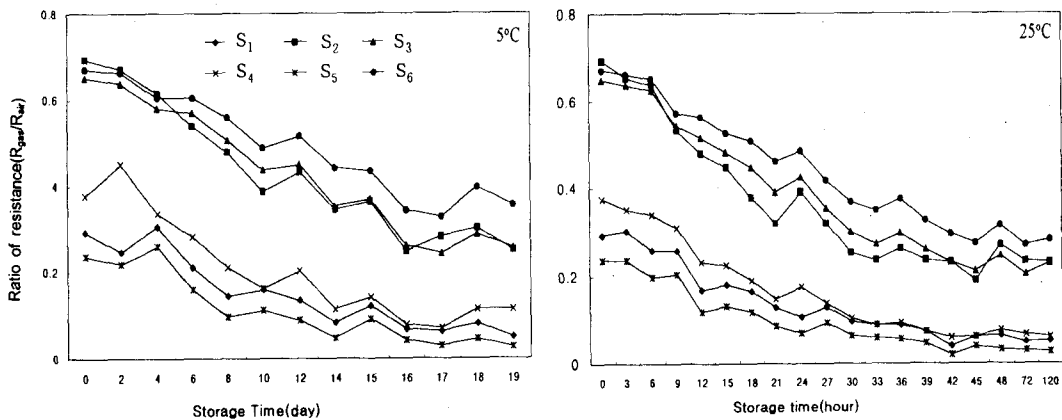


Fig. 2 Changes in R_{gas}/R_{air} of soybean curd stored at different temperatures of 5°C (left) and 25°C (right).

나. 주성분 분석을 이용한 데이터 분석

두부의 저장 특성을 분석하기 위하여 6개의 센서로부터 얻은 저항비율값을 측정변수로 하고 각각의 측정 시간을 관측대상으로 하여 주성분 분석을 실시하였다. 표 2와 표 3에 6개의 주성분 벡터와 그들의 누적합을 계산하여 표시하였다. 고유값은 데이터의 분산값을 나타낸다. 표 2와 표 3은 각각 5℃와 25℃에서 얻은 데이터를 분석한 것인데 처음 두 개의 주성분이 분산의 98%를 나타내므로 센서들이 서로 상호연관이 높다는 것을 명확히 보여주고 있다. 그림 3은 5℃ 및 25℃인 두부의 저장 상태 하에서 저장기간에 대한 첫 번째 주성분과 두 번째 주성분(PC1 과 PC2)을 표시한 것이고 그림 4는 첫 번째 주성분과 세 번째 주성분(PC1 과 PC3)을 표시한 것이다. 여기서 PC1의 주성분 기여도가 90% 이상이므로 여기에 포함된 정

보에 대해 신뢰할 수 있다. 그림 3의 PC1의 0을 중심으로 좌측의 (+)값 영역에는 저장 기간이 짧은 시간이 분포되어 있으며 이 영역의 두부가 더 신선하다고 말할 수 있다.

그림 4는 PC1과 PC3을 이용하여 5℃ 및 25℃의 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. 또한 그림 3에서 PC1과 PC2를 표시한 것에 비하여, PC1과 PC3을 주성분으로 선택하여 표시한 경우에서 저장 시간 및 일자별로 그룹화가 원활히 이루어져 있음을 시각적으로 관찰할 수 있다. 그림 3과 그림 4의 주성분 분석의 경우와 같이 식품의 품질 관리시 전자코 시스템에 의해 측정된 데이터를 이용할 경우 저장 온도와 저장기간에 따른 신선도를 검사 및 예측할

Table 2 PCA of soybean curd data acquired at 5℃ from array of 6 MOS

Principal Vector (Eigen-Vector)	Eigen-Value (auto-scaled)	Variance (%)	Cumulative Variance (%)
1	5.73e + 000	95.43	95.43
2	1.66e - 001	2.77	98.20
3	6.76e - 002	1.13	99.32
4	3.54e - 002	0.59	99.91
5	3.32e - 003	0.06	99.97
6	1.90e - 003	0.03	100.00

Table 3 PCA of soybean curd data acquired at 25℃ from array of 6 MOS

Principal Vector (Eigen-Vector)	Eigen-Value (auto-scaled)	Variance (%)	Cumulative Variance (%)
1	5.83e + 000	97.23	97.23
2	9.93e - 002	1.65	98.89
3	5.72e - 002	0.95	99.84
4	7.43e - 003	0.12	99.97
5	1.22e - 003	0.02	99.99
6	8.17e - 004	0.01	100.00

전자코를 이용한 두부의 저장특성 분석

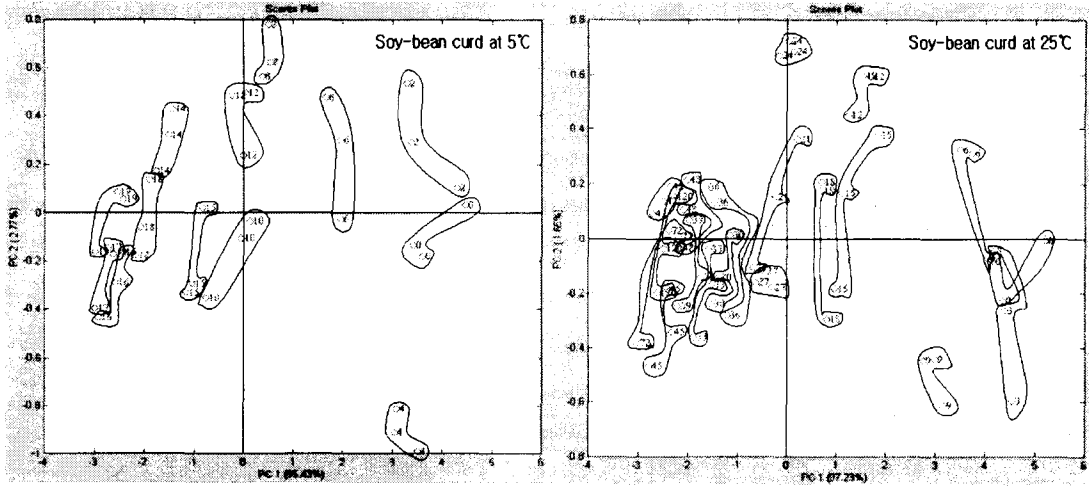


Fig. 3 Principal components plots of soybean curd stored at different temperatures of 5°C (left) and 25°C (right). Plots of PC1 vs. PC2. Marker C#: # indicates days at 5°C and hours at 25°C.

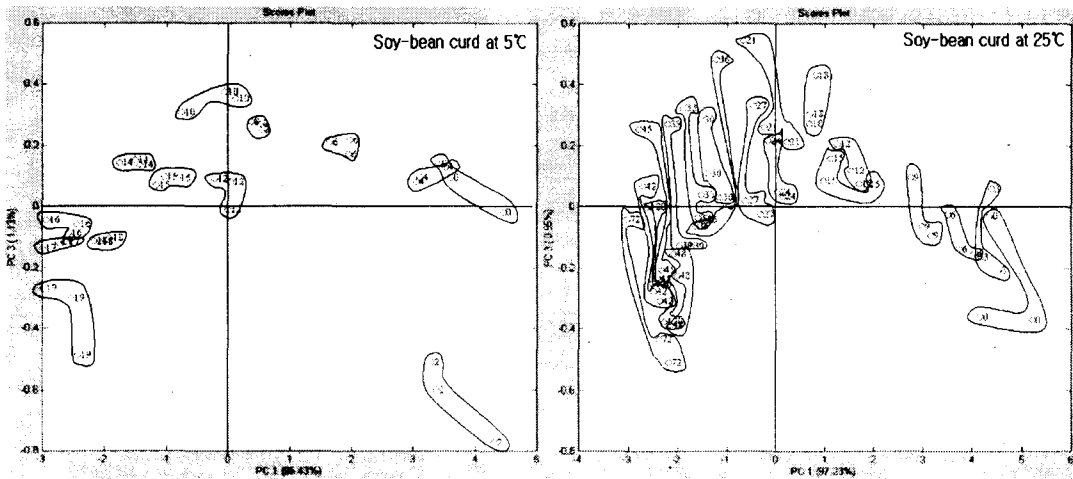


Fig. 4 Principal components plots of soybean curd stored at different temperatures of 5°C (left) and 25°C (right). Plots of PC1 vs. PC3. Marker C#: # indicates days at 5°C and hours at 25°C.

수 있을 것이다. 그림 5는 주성분 분석의 loads plot으로서 관측하고자 하는 대상을 측정에 사용된 6개의 센서로 하여 그래프 상에 도시한 것이다. x축에는 PC1을 선택하고, y축에는 PC2를 선택하였을 때, PC2의 0을 기준으로 하여 (+)영역과 (-)영역에 센서들이 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. 이것을 이용하여, 각각의 저장 온도 및 저장 기간에 따른 센서의 반응을 loads plot상에 도시하여

PC2의 (+) 및 (-)영역에 분포되어 있는 센서들간에 유사성을 도출하고자 하는 것이다. 즉, 같은 영역 내에서 근거리에 접해있는 센서들이 측정된 대상 시료에 대해서 유사한 향 특성 반응을 지니고 있음을 유추할 수 있는 것이다. 그림 5에서 보듯이 두부를 5°C에서 저장하면서 얻은 데이터에서는 센서 S₁과 센서 S₃의 반응이 유사하게 나타났으며 센서 S₂와 S₄가 상대적으로 저장기간에 따른 센서

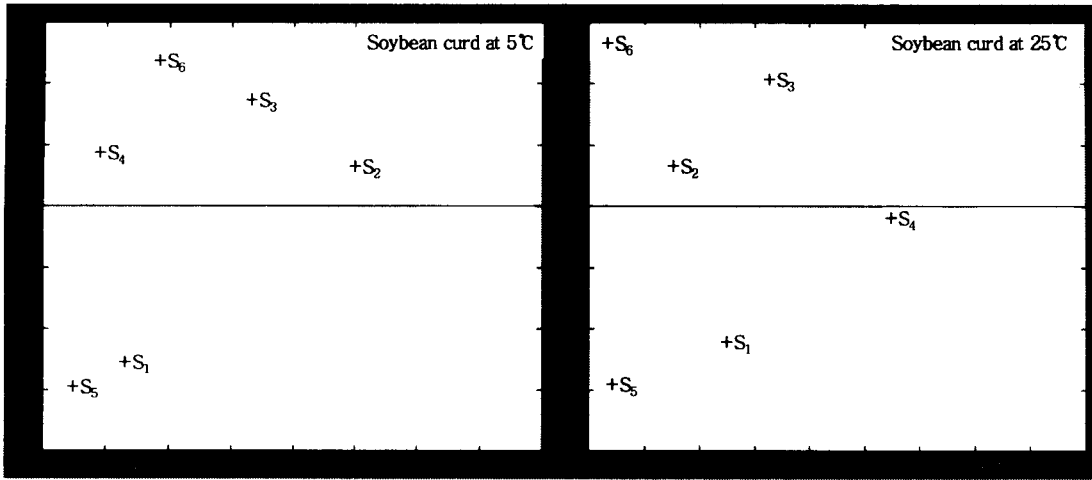


Fig. 5 Load plots of principal component analysis of MOS using PC1 and PC2. Plots in case of stored at 5°C (left) and 25°C (right).

의 변화가 적음을 알 수 있고 25°C에서도 센서 S_2 와 센서 S_4 가 상대적으로 저장기간에 따른 센서의 변화가 적음을 알 수 있다. 따라서 PC1과 PC2를 이용한 분석에서는 4개의 센서(S_1 , S_3 , S_5 그리고 S_6)만으로도 두부의 저장기간을 예측할 수 있다. 그림 6에서 보듯이 PC1과 PC3를 이용하여 데이터를 분석할 때, 5°C에서는 센서 S_1 과 센서 S_6 의 반응이 유사하게 나타났으며 센서 S_2 와 S_5 가 상대적으로 저장기간에 따른 센서의 변화가 적음을 알

수 있고 25°C에서는 센서 S_1 , 센서 S_4 , 그리고 센서 S_5 가 상대적으로 저장기간에 따른 센서의 변화가 적음을 알 수 있다. 이상의 분석으로 두부의 저장기간 중에는 공기 오염 성분에 반응하는 센서 S_5 의 영향이 미약하다는 것을 알 수 있었다. 두부 저장 중에 변질된 휘발성분이 증가하여 센서의 신호 변화가 있다는 것은 확인하였으나 구체적으로 어떤 성분이 변화하였는지는 이번 실험으로 확인하기 어려웠다.

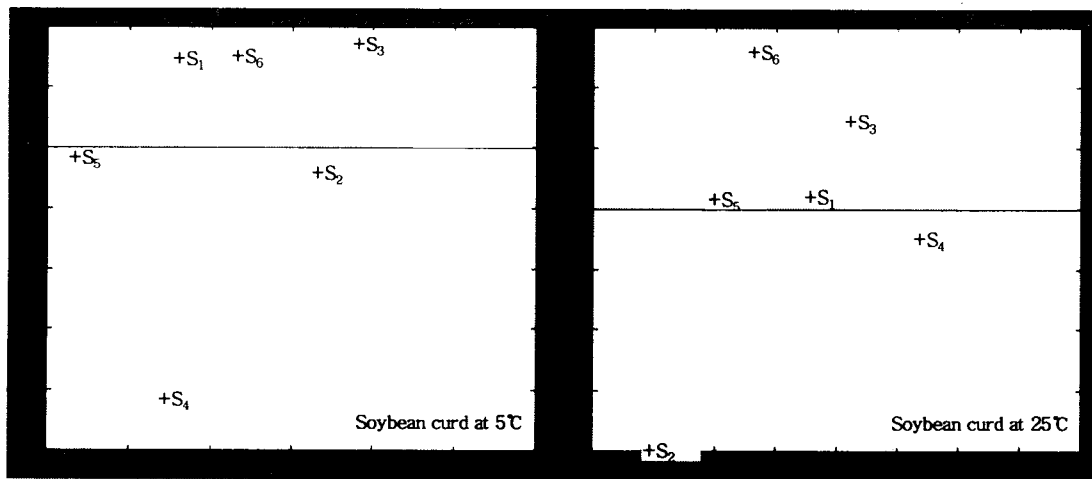


Fig. 6 Load plots of principal component analysis of MOS using PC1 and PC3. Plots in case of stored at 5°C (left) and 25°C (right).

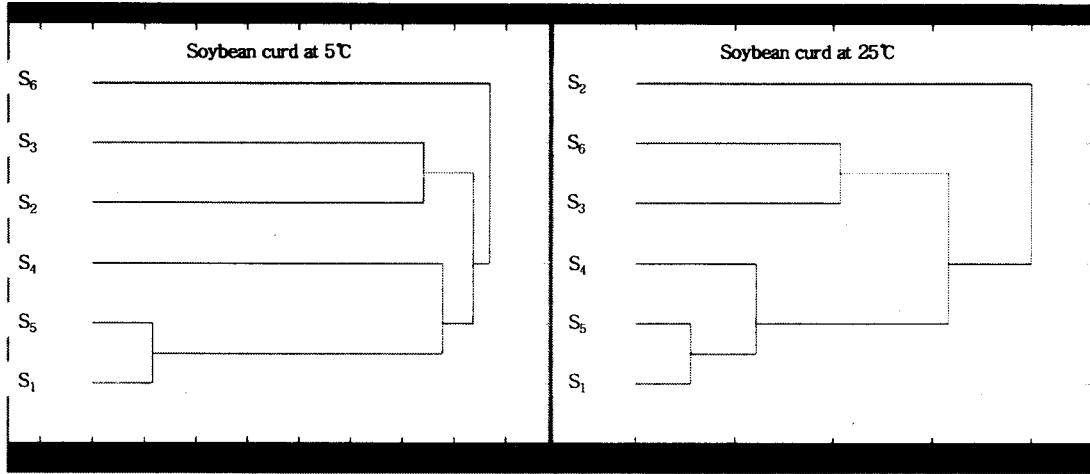


Fig. 7 Dendrograms of MOS using autoscaling responding to 5°C(left) and 25°C(right) storage temperatures.

다. 군집 분석을 이용한 데이터 분석

그림 7은 5°C 및 25°C로 저장된 두부에 대해 측정된 센서의 저항비율 값을 이용하여 센서별로 군집 분석을 실시한 것이다. 그림 7에서 보듯이 센서 S_1 과 센서 S_5 의 반응이 5°C 및 25°C 저장 상태의 두부에서 최초 연관성이 있음을 알 수 있었다. 이것은 그림 2에서도 센서 S_1 과 센서 S_5 의 저장기간에 따른 저항비율값의 변화 추이가 비슷함을 알 수 있다. 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.

4. 요약 및 결론

지금까지 전자코 시스템을 이용하여 두부의 저장 특성에 대해 다양하게 분석해 보았다. 두부의 저장온도와 저장기간에 따른 MOS의 변화를 그래프로 분석해 본 결과, 저온(5°C)과 고온(25°C)에서 각각의 저장기간을 19일과 120시간까지 저장하였을 때 센서의 반응정도가 높게 나타났으며, 그래프에서도 R_{gas}/R_{air} 의 비율도 감소 추세가 있음을 알 수 있었다. 주성분 분석을 이용하여 분석하였

을 경우에, 각각의 저장온도와 저장기간에 따른 식품의 신선도를 예측할 수 있음을 시사하였는데, PC1의 0을 중심으로 (+)영역에는 저장기간이 짧은 시간대가 분포되어 있었으며 (-)영역으로 갈수록 식품이 변질되어 가는 것을 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 두부 식품의 품질을 예측할 수 있으며 이를 제조 및 유통과정에 적용시킨다면 보다 효율적으로 식품의 변질 여부를 검사할 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. Hodgins, D. and D. Simmonds. 1995. Sensory technology for flavor analysis. *Cereal Foods World*. 40:186-191.
2. Hodgins, D. 1995. 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. Noh, B. S., Y. M. Yang, T. S. Lee, H. K. Hong, C. H. Kwon and Y. K. Sung. 1998. Prediction of fermentation time of Korean style soybean paste by using the portable electronic nose. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 356-362.
7. 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.