

금속 산화물을 포함한 탄소반죽 전극 어레이로 제작한 전자 혀

한중호 · 김동선 · 김종식 · 윤인준 · 차근식[†] · 남학현

광운대학교 화학과

(2004년 10월 1일 접수 : 2004년 10월 6일 채택)

Amperometric Electronic Tongue Based on Metal Oxide Containing Carbon Paste Electrode Array

Jong Ho Han, Dong Sun Kim, Jong Sik Kim, In Jun Yoon, Geun Sig Cha[†], and Hakhyun Nam

Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received October 1, 2004 : Accepted October 6, 2004)

초 록

금속산화물 (TiO₂, RuO₂, PbO₂, Ni(OH)₂)과 Prussian blue (PB)를 각각 탄소반죽에 혼합한 후 스크린 프린팅 기법으로 6종의 탄소반죽 전극들을 제작하였다. 제작된 탄소반죽 전극들로 전자혀 시스템을 제작하여 다양한 음료수와 식품에 대한 감응을 0.1 M carbonate buffer, pH 9.6 완충 용액에 푼 후 대시간전류법의 방법으로 측정하였다. 얻어진 자료를 주성분 분석법 (principal component analysis; PCA)으로 처리한 후 식품료의 맛을 평가할 수 있도록 2차원 좌표계에 표시하였으며, 그 결과 본 실험에서 제작한 시스템 및 분석법은 다양한 식품료의 종류를 뚜렷이 구분해 낼 수 있음을 확인하였다.

Abstract : An array of carbon paste-based electrodes was prepared by screen printing the carbon paste modified with metal oxides (TiO₂, RuO₂, PbO₂, Ni(OH)₂) and Prussian blue (PB). An electronic tongue system was assembled with the carbon-paste electrode array, and applied to discriminate the tastes of various commercial beverages and foods by measuring the chronoamperometric responses to the samples diluted in 0.1 M carbonate buffer (pH 9.6). The results were analyzed with principal component analysis (PCA) method and plotted on two dimensional PCA coordinate; it was apparent that the amperometric electronic tongue system could discriminate the types of various foods and beverages.

Key words : Taste sensor, Amperometric sensor, Electronic tongue, Carbon paste electrodes, Principal component analysis (PCA).

1. 서 론

전자혀는 다종의 화학물질들에 대하여 비선택적 감응을 하는 센서들의 어레이 (array)로서 특정 시료의 성분들에 의하여 나타난 감응 결과를 다변량통계처리법으로 처리하여 시료가 갖는 맛의 특징을 판별하는 시스템이다. 전자혀는 식품 산업이나 반복적으로 식품료의 성분에 따른 맛의 변화를 인지해야 하는 현장에서 사람의 감각을 대체할 목적으로 활발하게 개발되고 있으며, Albert¹⁾ 등과 Jurs²⁾ 등은 이러한 전자혀에 관한 최근의 연구 사례들을 정리 발표 하였다. 국내에서도 전위차 법을 이용한 여러 가지 전자혀의 개발이 활발하게 진행되고 있다.³⁻⁷⁾

맛은 종종 신맛 (sourness), 단맛 (sweetness), 짠맛 (saltiness), 쓴맛 (bitterness), 감칠맛 (umami) 의 5가지 기본 맛 (primary taste)으로 구분한다.⁸⁻¹⁰⁾ 단맛은 주로 각종 비전해

질 물질들에 기인하며, 쓴맛은 특수 작용기를 가지고 있는 유기 화합물 (예: quinine, L-tryptophan, caffeine) 및 칼슘과 마그네슘 등의 2가 이온들이 유발하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 신맛은 HCl, citric acid, acetic acid 등이 제공한 수소 이온에 의해 발현되며, 짠맛의 경우 각종 무기염류 (NaCl, KCl 등)의 구성 이온들이 감각 세포를 자극함으로써 발현된다.^{12,13)} 즉, 맛을 결정하는 많은 인자들이 이온성 물질들에 기인하기 때문에 현재 까지 개발된 전자혀는 주로 이온선택성 막전극 또는 이온에 비선택적 감응을 하는 고분자 혹은 무기염 펄렛막을 이용하여 전위차 측정 방법을 사용하여 제작하였다.

그러나 수용액속의 이온들에 대한 감응을 주로 측정하는 전위차 측정형 전자혀 시스템은 이온성 물질이 아닌 것에 의하여 발현되는 맛을 구분하는 데 사용하기에는 성능에 제한이 있기 때문에 전도도법 (conductometry), 분광법 (spectrophotometry), 임피던스법 (impedance spectroscopy), 전류법 (amperometry) 등의 다른 측정방법의 사용이 더 유용할 수 있다. 예를 들어

[†]E-mail: gscha@daisy.kw.ac.kr

W. Winquist 등은 흐름계 (flow injection analysis: FIA) 시스템에서 Au, Pt, Ir, Pd, Re, Rh 등의 단일 금속 전극센서를 사용하여 pulse voltammetry법으로 얻어진 자료로 우유의 산패 정도와 다양한 주스의 관별 및 green tea 들과 black tea 들과 같은 다양한 차들을 구별하는데 사용하였다.¹⁴⁻¹⁸⁾ A. Arrieta 등은 cobalt phthalocyanine을 기초로 한 다양한 phthalocyanine 배위화합물들을 탄소 반죽과 섞어 순환전압전류법의 산화 봉우리 전류 값을 읽음으로 해서 짠맛과 쓴맛을 제외한 나머지 맛의 인지들을 구분한 결과를 발표하였다.¹⁹⁾ 제작된 전자혀에서 얻어진 전기화학적 신호들은 principal components analysis (PCA), projection to latent structure (PLS), artificial neural net (ANN)과 같은 패턴 인식 방법 등으로 처리하여 맛 지도를 작성하는데 사용되었다.

본 연구에서는 다양한 금속 산화물 및 화합물들을 탄소 반죽에 균일하게 섞어 맛 성분 물질들에 대해 비선택적으로 그러나 서로 다른 정도의 크기로 감응하는 탄소 반죽전극 어레이를 구성하고, 이 어레이 전극을 사용하여 전류법에 기초한 전자혀를 개발하여 보았다. 이를 위해 미세 가루 형태로 된 다양한 종류의 금속 화합물 가루들을 전도성 탄소반죽에 볼밀로 고르게 섞어 6종의 새로운 전극 인쇄용 페이스트를 제작한 후 다중 어레이 센서를 플라스틱 기판에 제작하였다. 제작된 센서를 사용하여 다양한 시료에 대한 대시간전류를 측정하였고, 여기서 얻어진 출력 값을 주성분 분석 (principal component analysis; PCA)법으로 처리하여 다섯 가지 기본적인 맛 성분의 구분 및 다양한 식음료 등의 관별을 시도해 보았다. 본 연구로 금속산화물을 포함한 탄소반죽전극이 간단한 방법으로 전류법적 전자혀의 제작에 유용함을 보였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

센서 스트립에 사용된 carbon paste (TU-15ST), silver paste (LS-506J)는 Asahi사 (Tokyo, Japan)의 제품을 insulator paste (CR-10) 및 경화제는 (주)서울화학연구소 (Ansan, Kyungkido, Korea)의 제품을 각각 사용하였다. 전극 지지체로는 폴리 에스터 필름 (polyester film; PE)을 사용하였으며 D-(+)-

glucose, D-L-lactic acid lithium salt, D-(-)-fructose, sucrose, xylitol, potassium ferricyanide ($K_3Fe(CN)_6$), monosodium glutamate (MSG), NaCl, Caffeine, 그리고 saccharin sodium salt hydrate와 prussian blue (PB) 파우더는 ACROS Organic 사 (NJ, USA)의 제품을 사용하였다. Capsaicin은 Fluka사 (Ronkonkoma, NY, USA)의 제품을 사용하였다. 시료로 사용된 커피는 Nescafe Regular로 CocaCola사의 제품을, 녹차는 Dongwon사의 제품을, 오렌지 주스는 100% 고칼슘으로 Woongjin사의 제품을, 우유로는 Binggrae사의 밀키 1등급 우유를 사용하였으며 김치는 Chung Ok Foods사의 제품을 사용하였다. 탄소 반죽에 섞여진 파우더로 RuO_2 , $Ni(OH)_2$, TiO_2 는 Aldrich Chemical사 (Milwaukee, WI, USA)의 제품을 사용하였고 이외의 여러 가지 표준물질이나 완충용액 등은 특급시약 등급이나 분석시약 등급에 준하는 시약을 사용하였으며, 모든 용액의 제조에는 탈이온수 (저항 $18 M\Omega \cdot cm$)를 사용하였다.

2.2. 전극제작 및 실험

2.2.1. 전극제작

Metal oxide와 metal hydroxide 파우더 (PbO_2 , TiO_2 , RuO_2 , PB , $Ni(OH)_2$)들을 Asahi사의 전극 인쇄용 탄소반죽에 넣은 후 ball mill(삼화제도사, 서울)을 사용하여 3일간 균일화시킨 반죽을 만들었다. 파우더들의 혼합 비율은 10% 비율로 고정하여 사용하였다. 제조된 반죽들을 사용하여 반자동 스크린 프린터 (MSP 150S, 미농상사, 서울)로 Polyester 필름에 Fig. 1과 같은 순서로 금속산화물이 포함되지 않은 탄소전극 및 5종의 금속산화물 포함 탄소전극을 제작하였다. 먼저 Polyester 필름 위에 전극 연결부, 기준전극부위 그리고 작동전극부위를 은반죽 (silver paste)으로 인쇄하고 $140^\circ C$ 오븐에서 10분간 경화시켰으며, 감응 전극부위에 탄소반죽을 인쇄하고 다시 $140^\circ C$ 에서 10분간 경화하였다. 마지막으로 연결부, 기준전극부, 작동전극부를 제외한 부분에 절연체를 인쇄하여 $140^\circ C$ 에서 10분간 경화시켰으며, 기준전극부분은 0.2 M $FeCl_3$ 용액에 15분간 처리하여 노출된 은 (Ag)전극 부분을 은/염화은(Ag/AgCl) 기준전극으로 제작하였다.

2.2.2. 시료의 선정 및 맛의 관별

6종의 변성된 탄소반죽 전극 어레이를 이용하여 맛의 관별에 사용한 시료는 우유, 녹차, 커피, 오렌지 주스, 김치를 선정하였

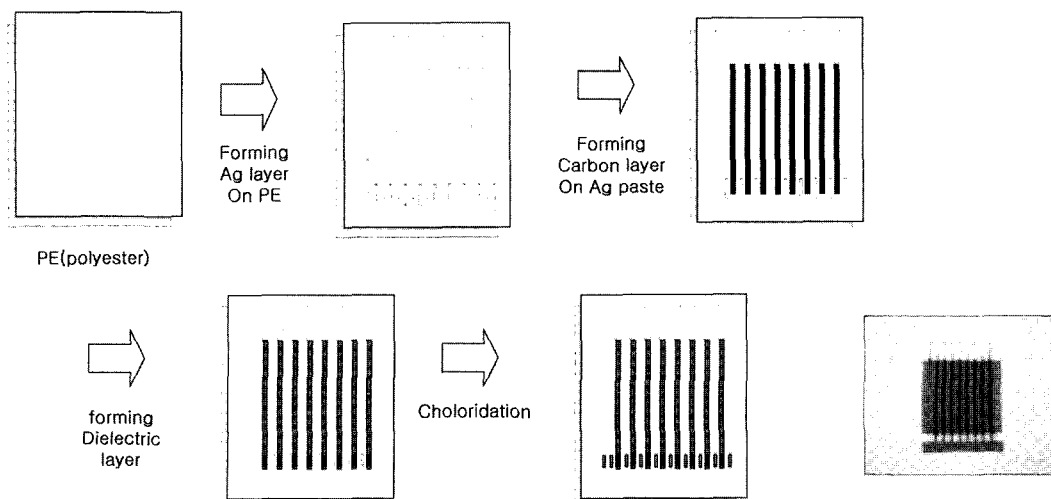


Fig. 1. Fabrication procedure of metal oxides modified electronic tongue.

다. 맛을 발현하는 기본 인자들로 Glucose, Caffeine, MSG, Capsaicin, NaCl을 선정하여 이 물질들의 양에 따라 PCA 좌표상의 맛 지도에서 예측 가능한 판별 결과가 나오는지 살펴보았다. 시료를 첨가할 바탕전해질로는 0.1 M pH 9.6 carbonate buffer를 사용하였으며, 일정량의 시료를 50 mL의 완충용액에 순차적으로 첨가하여 용액을 마그네틱으로 빠르게 저어주며 전류의 변화를 측정하였다.

대시간전류법 (amperometry) 및 순환전압전류법 (cyclic voltammetry) 등의 측정은 EG&G PARC 273A potentiostat/galvanostat (Princeton, NJ, USA) 및 자체 제작한 8-channel potentiostat을 이용하여 행하였다. 실제 시료에 대한 전류 감응 값들은 3회씩 반복 수행하였으며 측정된 값들은 시료 수 (N)와 전극 수 (M)의 N×M의 행렬로 구성하고 Igor (Wavematrix, Oregon, USA) 및 Matlab 프로그램 (Math Work, Novi, MI, USA)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소반죽 전극 (electrode 1)과 3종의 금속 산화물을 섞어 변형시킨 전극 (2: TiO₂, 3: RuO₂, 4: PbO₂), 안정한 산화/환원 쌍인 prussian blue (PB)를 섞어 변형시킨 전극 5 및 nickel hydroxide로 변형된 전극 6으로 어레이를 형성하였다. 이들이 맛의 요소가 되는 여러 물질들에 대하여 어떻게 감응하는지를 알아보기 위하여 먼저 각각의 전극 감응를 검사하여 보았으며, 전류차 감응를 3회 반복 측정하여 그 평균값을 Fig. 2에 도시하였다. 반복측정의 평균 표준편차는 ±5.5 nA 이내로 우수한 재현성을 나타내었다.

탄소반죽으로 인쇄한 전극은 glucose, caffeine, MSG, NaCl을 포함한 용액에서 감응를 거의 보이지 않았다. 반면 매운 맛의 자극원으로 알려진 capsaicin에 대하여는 0.2 mM의 작은 농도에서도 700 nA에 이르는 큰 변화를 보였다. 이는 탄소반죽 전극의 표면을 구성하는 레진이 지용성의 capsaicin을 표면에 농축하여 산화시키는 능력이 있음을 제시한다고 볼 수 있으며, 이

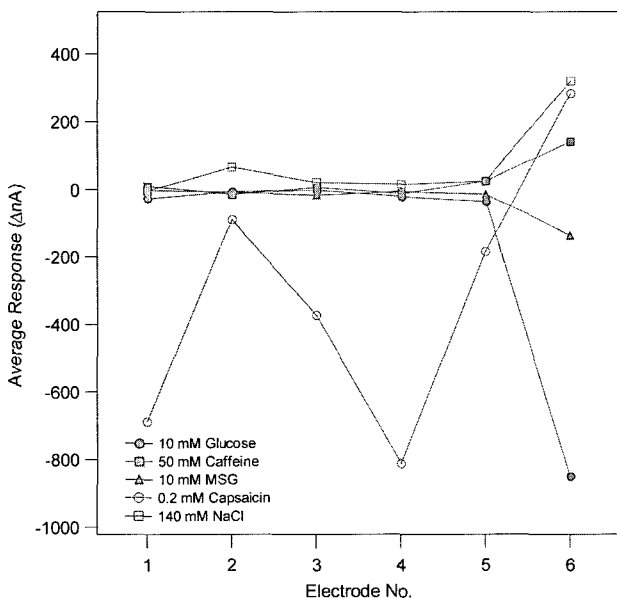


Fig. 2. Response of the sensor array to 5 different taste factors.

는 음식에 포함된 매운 맛의 변화를 감지할 수 있는 가능성을 제시하는 것이다. 금속산화물을 포함한 전극들 역시 capsaicin에 대하여 작지 않은 감응를 보였다. 특히 PbO₂를 포함하는 전극 4는 탄소전극 1보다도 더 크게 capsaicin에 감응하는 경향을 보였다. 반면 1-4의 전극들은 모두 단맛의 자극원이 되는 glucose에 대하여는 큰 감응를 보이지 않았다. 이는 탄소반죽에 포함된 금속 산화물들이 특별한 촉매적 작용을 하고 있지는 못함을 의미한다. TiO₂를 포함하는 전극 2는 NaCl의 증감 (0-140 mM)에 따라 100 nA 정도의 감응를 보였다. PB를 사용한 전극 5는 전반적으로 맛의 요소들에 대하여는 큰 감응를 보이지 못하였으나 capsaicin에 대한 감응는 -200 nA 정도로 구분될만한 감응를 나타내었다. NaCl의 경우 1-5 전극에서 특징적으로 양의 감응를 보여 주어 NaCl이 전해 매개물질로 물의 전기분해에 기여하고 있음을 보여준다.

다음, Nickel hydroxide 파우더로 변형된 탄소반죽 전극 6을 살펴보았다. 이 전극은 Fig. 3에 요약된 감응 메커니즘에서 보여주는 바와 같이 염기 조건에서 Ni(OH)₂가 전자를 잃어 NiOOH로의 평형상태가 되고 여기에 산화전위를 걸어주면 Ni(OH)₂가 NiOOH로 모두 바뀌게 된다. 이렇게 산화된 NiOOH는 강력한 산화제이므로 시료분자내의 -OH 기를 산화시키게 되고 자신은 다시 산화된 시료의 전자를 받아 Ni(OH)₂로 환원되고 이로 인한 시료의 산화전류 값의 증가를 측정해 시료를 정량적으로 측정할 수 있다. Ni(OH)₂ 포함 탄소반죽전극은 따라서 분자 내에 -OH기를 포함하고 있는 맛 발현 물질들, 특히 단 맛의 인자인 glucose, fructose, sucrose 등의 당류 분자들에 대한 인식능력이 있을 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위하여 Ni(OH)₂로 변형된 탄소 반죽전극을 염기 조건인 0.1 M carbonate buffer, pH 9.6 용액에 glucose가 10 mM 되게 첨가한 후 다양한 인가전압을 걸어주었을 때의 변화를 살펴보았다.

먼저 Ni(OH)₂로 변형된 탄소 반죽전극에 인가전압을 300 mV부터 650 mV 까지 하였을 경우 600 mV에서 가장 큰 산화전류값이 나타났다. 700 mV 이상의 높은 전압에서는 전극 자체가 변성되는 문제점을 나타나 다른 모든 실험들은 600 mV 인가전압의 조건에서 실험하였다. Ni(OH)₂ 변형 탄소반죽 전극이 -OH기를 포함하고 있는 다양한 탄수화물들에 대하여 감응하는 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 실험에 사용된 시료는 sucrose, glucose, fructose, xylitol, lactic acid, saccharin이며, 여기서 saccharin을 제외하고 다른 분자들은 모두 -OH기를 포함하고 있다. 실험은 pH 9.6, 0.1 M carbonate buffer에 시료물질의 농도가 1 mM부터 40 mM까지 되도록 적가하며 측정하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 분자 내 OH기가 없는 saccharin을 제외하고 모두 Ni(OH)₂로 변형된 탄소반죽 전극에 큰 감응를 보였으며, 그 중 glucose에 대한 감응가 가장 크게 나타났다. 각 시료별 감응성의 크기는 시료의 농도가 40 mM 일때 glucose >

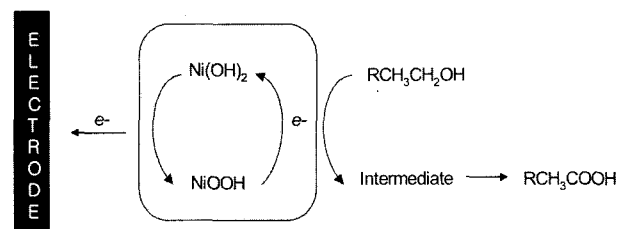


Fig. 3. Response mechanism of sensor array.

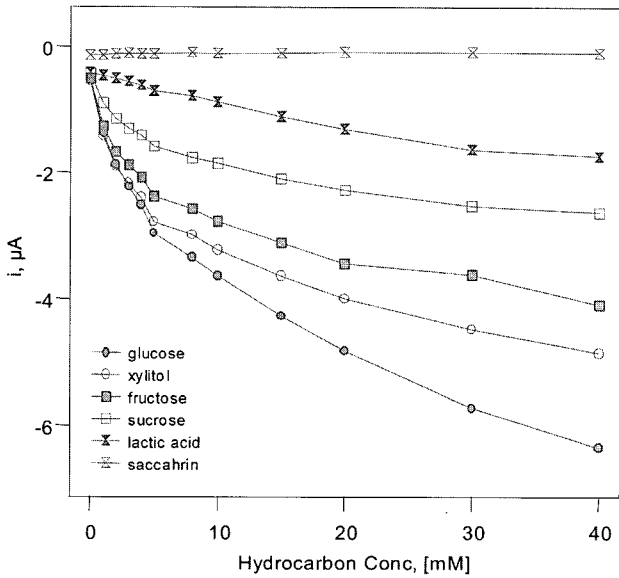


Fig. 4. Response of Ni(OH)₂ electrode to various hydrocarbons.

xylitol > fructose > sucrose > lactic acid > saccharin의 순으로 나타났으며 시료별 감응의 크기는 분자 내 -OH기의 숫자와 비례하지는 않았다. Fig. 2에는 맛의 요소들에 대한 전극 6의 감응을 도시하였다. 단맛을 낼 수 있는 glucose에 뚜렷한 감응을 보일뿐만 아니라 소량의 caffeine (0.2 mM) 및 MSG에 대하여도 일정 수준의 감응을 나타내었다. 특히 1-5의 전극들과는 달리 capsaicin에 대하여 양의 감응을 나타내어 nickel hydroxide가 capsaicin에 대하여는 환원성이 있음을 보이고 있다. 이에 대한 더 자세한 화학적 메커니즘은 다른 논문에서 더 자세히 다룰 예정이다.

다음으로 1-6의 전극으로 구성된 어레이로 만들어 시중에서 손쉽게 구입할 수 있는 커피 (네스카페, 레골라), 우유 (빙그레, 밀키 1등급), 김치 (청옥식품, 우리집 맛김치), 오렌지 주스 (웅진, 100% 고갈슘), 녹차(동원, 액상 추출차)를 선택하여 시료간의 판별이 가능한지를 살펴보았다 (표 1 참조). 모든 시료는 고농도의 시료량으로 전극이 상하는 것을 방지하기 위하여 0.1 M carbonate buffer, pH 9.6 용액에 20배로 희석하여 사용하였다. 김치의 경우는 김치에 포함된 김치 국물을 buffer 용액에 희석하여 사용하였다.

각 시료들에 대한 실험결과를 토대로 맛 지도를 작성하기 위하여 3회에 걸쳐 얻어진 전위차 값들을 행렬로 구성하여 주성분 분석을 수행하였다. 6종의 전극과 5종의 맛 인자 그리고 3회에 걸친 반복실험은 15×6의 행렬로 구성할 수 있으며 이 행렬의 공분산 행렬을 계산한 후 공분산 (covariance) 행렬의 고유치 (eigen value)와 고유벡터 (eigen vector)를 계산하여 주성분 분석을 수행하였다. 그 결과 전체 변이의 62.3%는 제 1 주성분에 그리고 34.7%의 변이는 제 2 주성분에 기인하는 것으로 나타났다. 이 두성분의 값만으로도 전체 변이의 97%를 설명할 수 있으며, 제 3 성분 이하의 고유치들은 전체 주성분 분석에 큰 영향을 미치지 않았다. 제 1 주성분과 제 2 주성분으로 이루어진 2차원 공간상에 5종의 맛 인자에 대한 센서 어레이의 반응 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림으로부터 어레이 센서는 5종의 각기 다른 맛 성분들 간의 차이를 뚜렷이 구분하고 있음을 알 수 있다.

다음 시중 어디에서나 쉽게 구할 수 있는 식품들인 커피, 우유, 오렌지 주스, 녹차, 김치에 대한 맛지도를 작성하여 보았다. 6종의 전극들로 5종의 실제 시료에 대한 전류차 감응을 3회 반복 측정하여 그 평균값을 Fig. 6에 나타내었다. 5종의 실제 샘플 실험에서 주목할 만한 것은 커피, 오렌지주스, 우유가 Ni(OH)₂로 변성된 6번 전극에 큰 산화 감응을 나타낸 것인데, 이는 시료 중의 단맛 성분들 또는 전극에서 쉽게 산화될 수 있는 비타민 C에 기인한 것으로 판단된다. 개별적인 맛 성분 인자들에 대한 실험에서와는 달리 순수한 탄소반죽 전극 1과 TiO₂ 포함전극 2는 5종의 식품 시료들에 대해 비교적 선택성이 높은 감응을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 1과 2 전극이 각각 식품에 포함된 다른 여러 인자들에 대해 감응이 큼을 시사하는

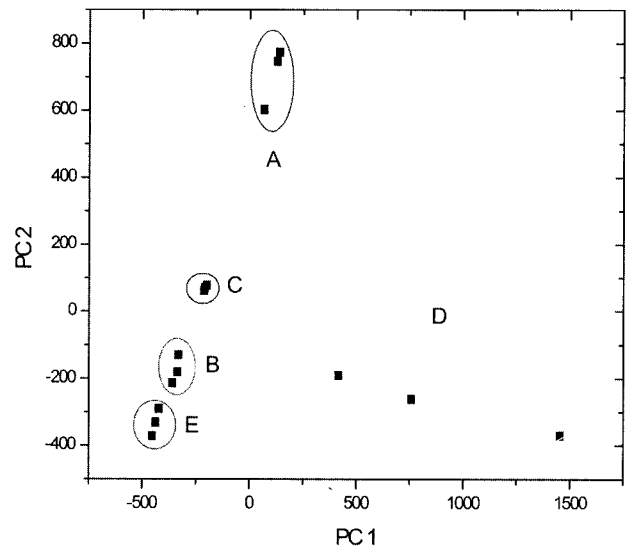


Fig. 5. Discrimination of 5 different taste factors by PCA: A(glucose), B(caffeine), C(MSG), D(capsaicin), E(NaCl). PCA was performed with the data obtained from 6 electrodes. Measurement was carried out in a 0.1 M carbonate, pH 9.6 buffer solution.

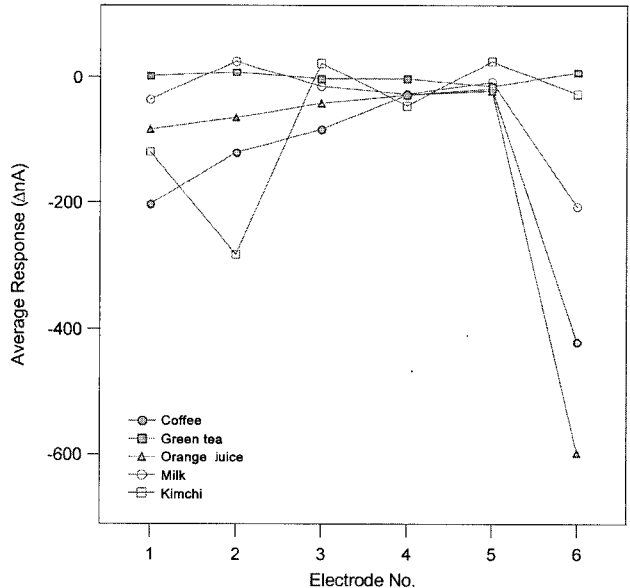


Fig. 6. Response of the sensor array to 5 different samples.

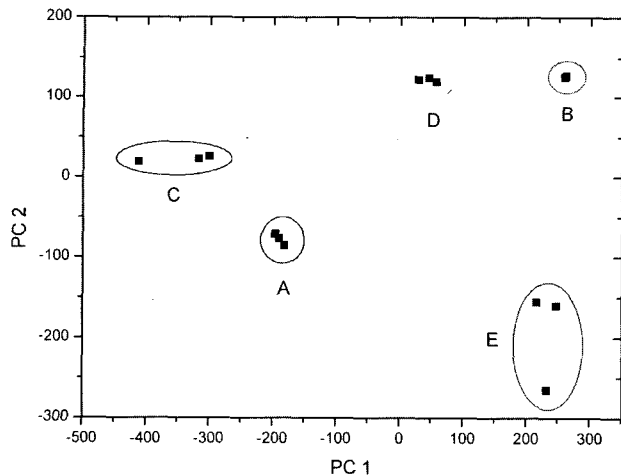


Fig. 7. PCA plot of 5 different samples with 6 electrodes (background electrolyte: 0.1 M carbonate, pH 9. 6 buffer solution): A(coffee), B(green tea), C(orange juice), D(milk), E(Kimchi).

것인데, 아직 이에 대한 정확한 분석을 시도하지는 않았다. 다만, TiO_2 는 전압이 걸린 상태에서 반도체성의 전자전달 에너지 준위를 통하여 전기이중층 이내로 흡착된 물질의 산화/환원을 유도하는 능력이 있는 물질이며, 순수한 탄소 반죽 전극의 표면은 식품에 포함된 친유성의 화학물질이 더 용이하게 흡착시킬 수 있는 구조를 제공하고 있는 것으로 추정된다. 6종의 전극과 5종의 시료 그리고 3회에 걸친 반복 실험 결과로 15×6 의 행렬로 구성할 수 있었으며, 이를 이용하여 주성분 분석을 수행하였다. 주성분 분석 결과에 따른 주성분 방향의 변이는 제 1 주성분이 76.1%를, 제 2 주성분이 21%를 차지하여 이 두성분이 전체의 97.1%를 설명하였다. 즉 제 1, 2 성분만으로도 전체변이의 거의 대부분을 설명할 수 있었고 2 차원의 축퇴된 공간상에서 시료 전체의 변이에 대한 설명이 가능하게 되었다. Fig. 7은 주성분 분석을 통해 얻어진 결과를 2차원 평면상에 도시하여 맛 지도로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 6종의 전극 어레이로 5종의 다양한 시료를 정확히 판별해낼 수 있었다. 그리고 커피와 오렌지 주스처럼 당 성분이 많이 포함된 시료의 경우 제 1성분의 원편에 그러지 않은 우유, 녹차, 김치는 오른쪽에 위치되었는데, 이러한 패턴은 주로 $Ni(OH)_2$ 를 포함한 6번 전극의 감응이 주요 원인으로 작용하였음을 시사하는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소반죽 및 탄소반죽에 TiO_2 , RuO_2 , PbO_2 , PB 및 $Ni(OH)_2$ 의 파우더를 균일하게 혼합한 반죽을 스크린 프린팅법으로 플라스틱 기판에 전극으로 형성한 후, 이를 전자혀

로 사용하였다. 6종의 전극으로 구성된 전자혀 시스템은 커피, 우유, 녹차, 오렌지 주스 및 김치와 같은 이종의 시료들을 뚜렷하게 구분해낼 수 있었다. 특히, 전극 중 수산기를 포함한 물질에 민감한 감응을 보이는 $Ni(OH)_2$ 포함전극은 PCA 분석 시 제 1 성분의 변화를 주도하였다. 본 연구에서 보인 탄소반죽 및 변성 탄소반죽전극들을 이용한 전자혀는 식품산업, 환경분석, 의료분석 분야에도 유용하게 쓰일 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 포항공과대학교의 기능성분자집합체 연구센터를 통하여 지원된 과학재단 연구비 및 두뇌한국 21사업에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid and D. R. Walt, *Chemical Reviews*, **100**, 2595 (2000).
2. P. C. Jurs, B. A. Bakken and H. E. McClelland, *Chemical Reviews*, **100**, 2649 (2000).
3. N. Lee, Y. Kim and B. Choi, *Anal. Sci. & Technol.*, **10**, 459 (1997).
4. H. Hong, H. S. Park, D. H. Yun, H. W. Shin, C. H. Kwon and K. Lee, *J. KIEEME.*, **8**, 509 (1995).
5. 홍형기, 권철한, 윤동현, 김승렬, 이규정, 김인수, 성영권, *센서학회지*, **6**, 47 (1997).
6. Y. M. Bae, Ph. D. Dissertation, "Development of Electronic Tongue Using Sensor Array of Polymer Membrane Electrodes", Seoul National Univ., Seoul, Korea, (2001).
7. H. J. Oh, Ph. D. Dissertation, "Application of Ion-Selective Chemical Sensors" Kwangwoon Univ., Seoul, Korea, (2002).
8. K. Toko, *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 1919 (1998).
9. K. Toko, *Electroanalysis*, **10**(10), 657 (1998).
10. 강인수, 김정숙, 성태수, 조득문, 조효현, "현대 식품화학", 지구문화사, Seoul, Korea, 183, (2000).
11. S. McLaughlin and R. F. Margolskee, *American Scientist*, **82**, 538, (1994).
12. 김재욱, 양조범, 조성환, "식품화학", 운문당, Seoul, Korea, (1995).
13. L. M. Belder, *J. General Physiology*, **38**, 133 (1954).
14. A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, C. Di, Natale, E. Mazzone and A. D'Amico, *Electroanalysis*, **11**(10), 814 (1999).
15. P. Ivarsson, S. Holmin, N. Hojer, C. Krantz-Rulcker and F. Winquist, *Sensors and Actuators B*, **76**, 449 (2001).
16. F. Winquist, S. Holmin, C. Krantz-Rulcker, P. Wide and I. Lundstrom, *Anal. Chim. Acta.*, **406**, 147 (2000).
17. F. Winquist, I. Lundstrom and P. Wide, *Sensors and Actuators B*, **58**, 512 (1999).
18. S. Holmin, P. Spangeus, C. Krantz-Rulcker and F. Winquist, *Sensors and Actuators B*, **76**, 455 (2001).
19. A. Arrieta, M. L. Rodriguez-Mendez and J. A. de Saja, *Sensors Actuators B*, **95**, 357 (2003).