

PC 카메라를 이용한 식초, 우유 및 탁주의 산도 적정 자동화

이 형 춘

서원대학교 식품영양학과

Automatic Titration Using PC Camera in Acidity Analyses of Vinegar, Milk and *Takju*

Hyeong-Choon Lee

Dept. of Food and Nutrition, Seowon University, Cheongju 361-742, Korea

Abstract

PC-camera based automatic titration was executed in the acidity analyses of vinegar, milk and *Takju*. The average hue value (Havg) of 144 pixels in the image of the sample solution being titrated was computed and followed up at regular time intervals during titration in order to detect the titration end point. The Havg increase of 5 degrees from the first Havg was regarded as reaching at the end point in the cases of vinegar and milk. The Havg increase set up to detect the end point was 70 degrees in the case of *Takju*. In the case of vinegar, the volume of added titrant (0.1 N NaOH) was 21.409 ± 0.066 mL in manual titration and 21.403 ± 0.055 mL in automatic titration ($p=0.841$). In the case of milk, it was 1.390 ± 0.025 mL in manual titration and 1.388 ± 0.027 mL in automatic titration ($p=0.907$). In the case of *Takju*, it was 4.738 ± 0.028 mL in manual titration and 4.752 ± 0.037 mL in automatic titration ($p=0.518$). The high p values suggested that there were good agreements between manual and automatic titration data in all three food samples. The automatic method proposed in this article was considered to be applicable not only to acidity titrations but also to most titrations in which the end points can be detected by color change.

Key words: automatic titration, pc camera, acidity analysis

서 론

Personal computer의 화상 카메라(PC 카메라)는 다른 영상처리 장치에 비하여 저렴하고, 많이 보급되어 있기 때문에 PC 카메라를 시스템 자동화에 응용할 수 있으면 다른 영상매체를 이용하는 것보다 유리하다. PC 카메라에 의한 자동화의 예는 수치제어 가공에 응용한 예(1,2), 얼굴을 실시간으로 검출한 예(3), 가정 보안 시스템을 구성한 예(4) 및 적정의 자동화에 응용한 예(5) 등이 있다.

적정의 자동화에 응용한 예에서는 미량확산법에 의한 휘발성염기질소 적정 시 적정종말점에서 혼합지시약의 색이 적색에서 녹색으로 변화하는 것을 PC 카메라로 측정하여 적정액의 공급을 제어하였으며, 검출방법은 적정과정에서 피적정액의 화상 중 한개 화소의 green값(G값)이 red값(R값)보다 어느 값 이상으로 커지는 것을 검출하는 것이었다.

이 방법을 색변화로 종말점을 검출하는 적정들에 일반적으로 적용하는 데에는 한계가 있다고 생각되었다. 가장 주요한 이유는 한 화소의 색 정보만을 이용하기 때문이다. 휘발

성염기질소 적정의 경우에는 피적정액의 색이 선명하고 균일한 포도적색에서 선명하고 균일한 녹색으로 변화하므로 한 화소의 G값과 R값의 변화를 추적함으로써 적정 종말점을 검출할 수 있었지만, 산도 적정 등 많은 경우의 적정에서는 무색에서 어떤 종류의 색을 나타내게 되는데 무색일 경우 용액의 색상이 시간에 따라 불규칙하게 변화하고 그에 따라 한 화소의 정보도 불규칙하게 변화하기 때문에 한 화소의 정보만을 가지고 안정적으로 적정 종말점을 검출하는 것은 어렵다. 색변화로 종말점을 검출하는 적정들에 일반적으로 적용하기 위해서는 여러 화소의 색 정보의 평균치를 이용하는 등 가급적 많은 화소의 정보를 고려할 필요가 있다고 생각되었다.

또한, PC 카메라를 더 많은 적정의 자동화에 이용하기 위해서는 주위의 밝기에 따라 영향 받기 쉬운 R값, G값 및 blue값(B값)의 변화를 이용하여 적정 종말점을 검출하기보다는 hue값을 사용하는 것이 더 바람직하다고 생각되었다. R값, G값 및 B값의 경우에는 빛의 밝기에 대한 정보가 분리되어 있지 않기 때문에 빛의 밝기에 따라 물체의 색이 영향을 받으므로 색 정보의 재현성이 떨어지고 동시에 종말점

검출의 정확도와 정밀도가 저하한다. 그러나 hue값은 밝기에 대한 정보를 포함하지 않고 색상만을 표현하는 값이므로 밝기변화에 대한 내성(6)이 있기 때문에 색 정보의 재현성이 증가한다.

본 연구에서는 PC 카메라를 색변화로 종말점을 검출하는 대부분의 적정에 이용하기 위한 방법을 모색하였다. 방법은 위에서 언급한대로 피적정액의 PC 카메라 화상에서 여러 화소의 hue값의 평균치를 산출하고 이 평균치의 변화를 추적하여 적정 종말점을 검출하는 것으로 하였으며, 이 방법을 여러 가지 적정들 중 가장 대표적인 적정인 산업기 적정을 사용하는 산도 분석에 적용하여 보았다. 또한, 자체 색을 가지기 때문에 색변화 검출이 쉽지 않은 식품을 시료로 사용하여 본 연구의 방법이 시료의 종류에 구애받지 않고 이용될 수 있는가도 알아보았다.

재료 및 방법

식품 시료

O사의 현미식초, P사의 저온살균우유 및 I사의 탁주(쌀막걸리)를 사용하였다.

산도 분석 방법

식품공전에 근거하였다.

식초의 경우(7)에는 끓여서 식힌 물로 10배 희석한 시료 20 mL를 비이커(50 mL)에 취하고 phenolphthalein지시약을 다섯 방울 떨어뜨린 후, 뷰렛(50 mL)으로 0.1 N NaOH용액(DC Chemical Co., Ltd., Korea)을 수동 또는 자동으로 가하여 미홍색이 50초간 유지될 때까지 소비된 0.1 N NaOH용액의 양(mL)으로서 결과를 나타내었다.

우유의 경우(8)에는 시료 10 mL를 비이커(50 mL)에 취하고 끓여서 식힌물 10 mL를 가하고 phenolphthalein지시약 0.5 mL를 가한 다음, 뷰렛(50 mL)으로 0.1 N NaOH용액을 수동 또는 자동으로 가하여 미홍색이 50초간 유지될 때까지 소비된 0.1 N NaOH용액의 양(mL)으로서 결과를 나타내었다.

탁주의 경우(9)에는 시료 20 mL를 비이커(100 mL)에 취하여 끓여서 식힌물 30 mL를 가하고 neutral red · bromthymol blue 혼합지시약 1 mL를 가한 다음, 뷰렛(50 mL)으로 0.1 N NaOH용액을 수동 또는 자동으로 가하여 오록색이 50초간 유지될 때까지 소비된 0.1 N NaOH용액의 양(mL)으로서 결과를 나타내었다.

Phenolphthalein지시약은 phenolphthalein(Jin Chemical Pharmaceutical Co., Ltd., Korea) 1 g을 100% ethanol(Jin Chemical Pharmaceutical Co., Ltd., Korea)에 녹여서 100 mL로 한 것을 사용하였고, neutral red · bromthymol blue 혼합지시약은 neutral red(Acros Organics, USA) 0.1 g 및 bromthymol blue(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan) 0.2 g을 95% ethanol 300 mL에 용해시킨 것을 사용하였다.

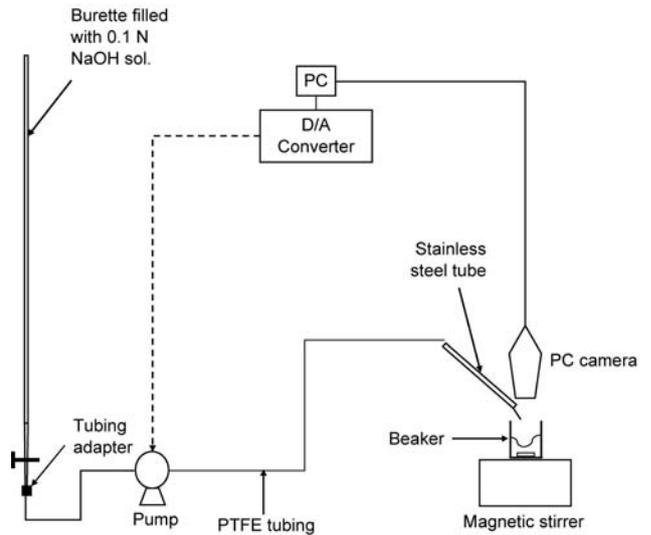


Fig. 1. Schematic diagram of the automatic titration system for acidity analysis.

자동 적정 시스템

자동 적정 시스템의 모식도는 Fig. 1과 같다. PC camera(LPC-U30, LG, Korea), PC(M2700, Samsung, Korea), LCD 모니터(CX931B, Samsung, Korea; 해상도 설정 1280×1024 pixel), D/A 변환기(PCL812PG, Advantech, Taiwan), tubing pump(SMP-23S, Eylea, Japan), PTFE tubing(내경 0.8 mm), tubing adapter(Upchurch scientific, USA), stainless steel tube(내경 2 mm), 뷰렛(50 mL) 및 magnetic stirrer(ECM5, GmbH, Germany)를 사용하여 구성하였다.

자동 적정 방법

피적정용액의 화상으로부터 선택된 144개 pixel의 R값, G값 및 B값을 읽어 들여 hue값으로 변환하고 144개 hue값의 평균값을 산출하여 최초의 hue값 평균값을 저장한 다음, 적정과정에서 일정 시간 간격으로 반복적으로 산출되는 hue값 평균값과 최초의 hue값 평균값의 차이값(hue차이값)을 산출하고, 이 차이값에 근거하여 적정을 수행하였다.

144개 pixel은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 PC 카메라에 의해 형성되는 직사각형 화상의 위아래와 피적정용액(적정전)의 둘레가 형성하는 원화상의 위아래를 일치시켰을 때 비이커 바닥의 둘레가 형성하는 원화상안에 포함되는 정사각형(정사각형의 대각선과 원의 지름이 일치)내에서 가로세로 공히 일정한간격으로 선택되었다. 선택된 pixel들 중 서로 이웃하는 pixel 사이의 pixel번호의 차이는 15였다.

RGB값으로부터 hue값을 산출하는 식(10,11)은 다음과 같다.

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{(R - G) + (R - B)}{2 \sqrt{(R - G)^2 + (R - B)(G - B)}} \right]$$

$$Hue = \begin{cases} \theta & \text{if } B \leq G \\ 360 - \theta & \text{if } B \geq G \end{cases}$$

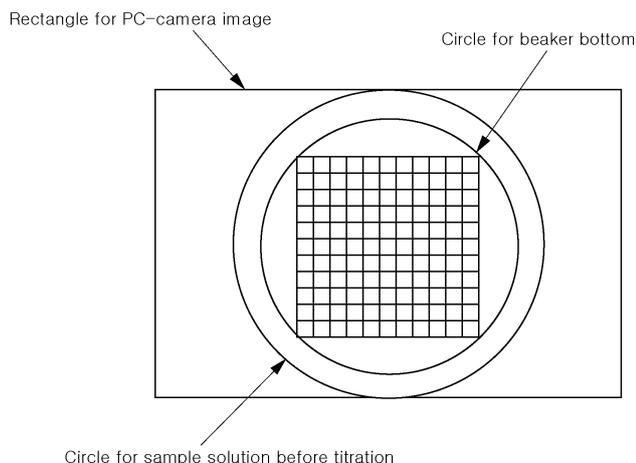


Fig. 2. Diagram of PC camera image.
The 144 pixels were selected from the area of the square in the circular image for beaker bottom and the average of 144 hue values of those pixels was computed.

Hue차이값에 근거한 구체적인 적정방법은 다음과 같다. 식초의 경우에는, hue차이값이 50미만이면 적정액(0.1 N NaOH용액)을 3.12 mL/min의 유량으로 공급하다가 hue차이값이 한번이라도 50이상 이 되면 일단 펌프를 정지하고, 그 다음부터는 hue차이값이 5미만이면 유량을 0.88 mL/min로 하고 hue차이값이 5이상이면 펌프를 정지시키는 조작을 반복하다가 hue차이값이 5이상으로 약50초간 유지되면 적정을 종료하는 것으로 하였다(Fig. 3). 우유의 경우에는, hue차이값이 5미만이면 유량을 3.12 mL/min로 하고 hue차이값이 5이상이면 펌프를 정지시키는 조작을 반복하다가 hue차이값이 5이상으로 약 50초간 유지되면 적정을 종료하는 것으로 하였다(Fig. 4). 탁주의 경우, hue차이값이 70미만이면 유량을 3.12 mL/min로 하고 hue차이값이 70이상이면 펌프를 정지시키는 조작을 반복하다가 hue차이값이 70 이상으로 약 50초간 유지되면 적정을 종료하는 것으로 하였다(Fig. 5).

자동적정 프로그램은 Microsoft Visual Basic 6.0으로 작성하였다. 자동적정실험은 태양광을 차단하고 100 lux 이상의 조도에서 수행하였다.

통계처리

Microsoft Excel 5.0을 사용하여 실험결과를 평균±표준편차로 나타내는 동시에, 수동적정과 자동적정의 결과에 대하여 유의수준 0.05로 t-test를 실시하였다.

결과 및 고찰

식초시료에 대하여 수동적정과 자동적정을 각각 8회씩 수행하여 실험결과를 0.1 N NaOH용액의 소요량으로서 나타낸 것은 Table 1과 같다. 즉, 수동적정의 경우 21.409±0.066 mL, 자동적정의 경우 21.403±0.055 mL이었다. 이 데이터에

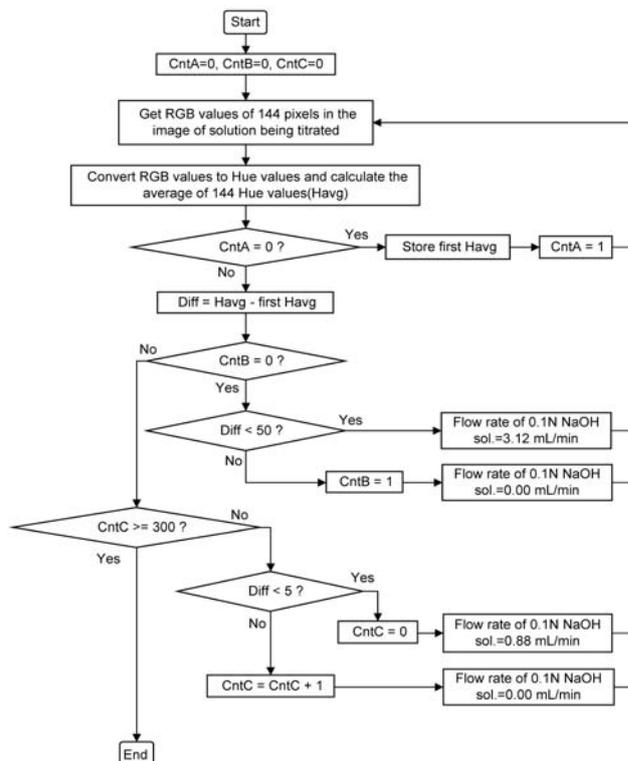


Fig. 3. Flowchart for the automatic titration in acidity analysis of a vinegar.

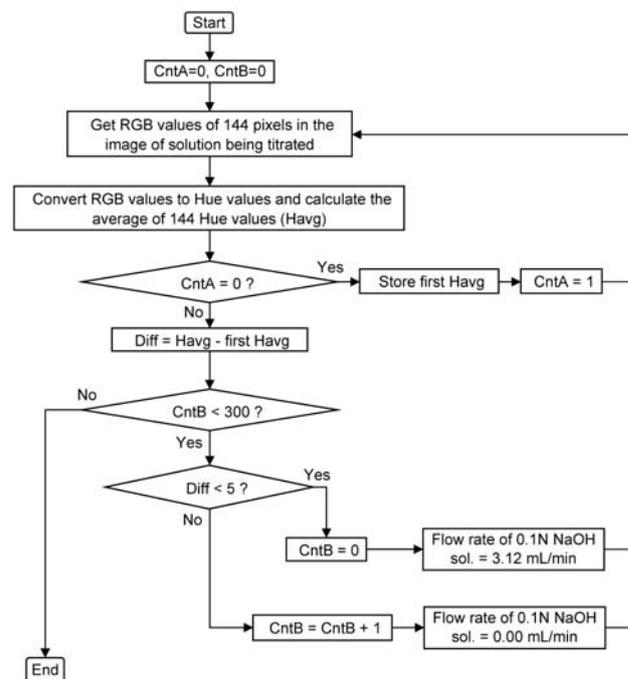


Fig. 4. Flowchart for the automatic titration in acidity analysis of a milk.

대하여 t-test를 수행한 결과 양측검정의 p값이 0.841로 크게 얻어져서 수동적정과 자동적정의 데이터 사이에 유의차가 없으며(p>0.05), 서로 잘 일치하는 것으로 나타났다.

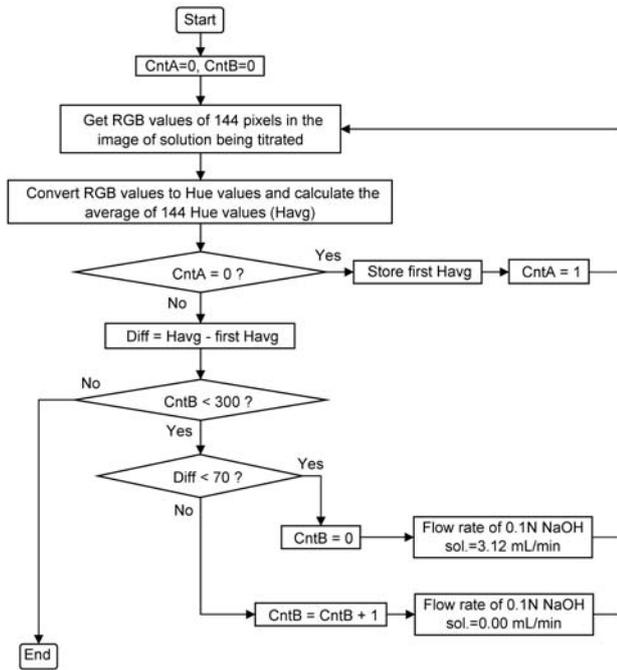


Fig. 5. Flowchart for the automatic titration in acidity analysis of a *Takju*.

Table 1. The volume of 0.1 N NaOH solution added to a vinegar sample in manual and automatic titration for acidity analysis

Volume of 0.1 N NaOH added (mL)		t-value	p-value ²⁾
Manual titration	Automatic titration		
21.409±0.066 ¹⁾	21.403±0.055	0.205	0.841

¹⁾Mean±standard deviation for 8 replicates.

²⁾p-value for the two-tailed test.

식초시료에 대하여 수행한 8회의 자동적정에서 적정시간 경과에 따른 hue평균값의 변화는 모두 같은 양상을 보였으므로 그 중 한 가지를 Fig. 6에 나타내었다. 약 4.7분까지는 hue평균값이 거의 일정범위로 유지되다가 이후 증가하기 시작하여 약 6.7분에 208.0까지 증가하였다가 다시 감소하였고, 이후 약 7.4분까지 큰 폭으로 진동하고 7.44분에 221.9까지 증가하였다가 8.16분까지 계속 감소하고 이후 거의 일정한 범위로 유지되었다. 4.7분 이후 hue평균값이 증가하기 시작한 것은 이전까지 3.12 mL/min의 속도로 공급된 알칼리에 의해서 식초시료중의 산이 적어져서 중화반응속도가 느려졌기 때문이며, 6.7분 이후 다시 감소한 것은 초기치인 155.3보다 50이상으로 증가하여 적정액 공급이 정지되고 공급된 알칼리가 중화되어 피적정액의 색이 다시 무색으로 환원되었기 때문이다. 이후에 진동한 것은 hue평균값을 초기값과 비교하여 5이상이면(≥ 160.3) 적정액 공급을 정지하고 5미만(< 160.3)이면 0.88 mL/min의 속도로 공급하였기 때문이다. 7.44분에 221.9까지 크게 증가한 것은 거의 적정 종말점에 가까워서 약간량의 적정액 공급으로도 홍색이 짙어져 hue평균값이 급격히 증가하였기 때문이다. 이후 진동 없이

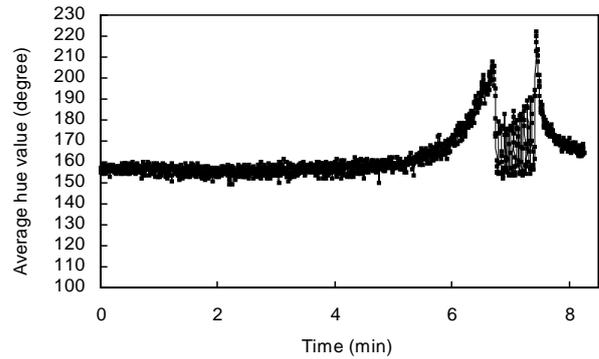


Fig. 6. Average hue value change during a titration of 8 automatic titrations in acidity analysis of a vinegar.

적정이 종결된 것은 hue평균값이 160.3이상으로 50초간 유지되었기 때문이다.

우유시료에 대하여 수동적정과 자동적정을 각각 5회씩 수행하여 실험결과를 0.1 N NaOH용액의 소요량으로서 나타낸 것은 Table 2와 같다. 즉, 수동적정의 경우 1.390 ± 0.025 mL, 자동적정의 경우 1.388 ± 0.027 mL이었다. 이 데이터에 대하여 t-test를 수행한 결과 양측검정의 p값이 식초의 경우보다도 더 큰 0.907로 얻어져서 수동적정과 자동적정의 데이터 사이에 유의차가 없으며($p > 0.05$), 서로 잘 일치하는 것으로 나타났다.

우유시료에 대하여 수행한 5회의 자동적정에서 적정시간 경과에 따른 hue평균값의 변화는 모두 같은 양상을 보였으므로 그 중 한 가지를 Fig. 7에 나타내었다. 약 6초 후부터 약 83초까지 최저 147.3에서 최고 195.1까지 hue평균값이 진동하였고 이후 92.5초까지 일정범위를 유지하다가 93.5초에

Table 2. The volume of 0.1 N NaOH added to a milk sample in manual and automatic titration for acidity analysis

Volume of 0.1 N NaOH added (mL)		t-value	p-value ²⁾
Manual titration	Automatic titration		
1.390 ± 0.025 ¹⁾	1.388 ± 0.027	0.121	0.907

¹⁾Mean±standard deviation for 5 replicates.

²⁾p-value for the two-tailed test.

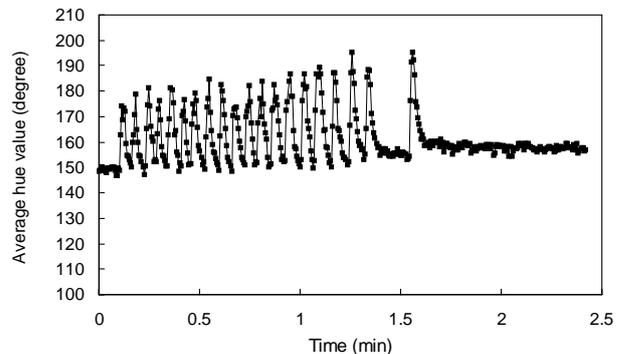


Fig. 7. Average hue value change during a titration of 5 automatic titrations in acidity analysis of a milk.

Table 3. The volume of 0.1N NaOH added to a *Takju* sample in manual and automatic titration for acidity analysis

Volume of 0.1 N NaOH added (mL)		t-value	p-value ²⁾
Manual titration	Automatic titration		
4.738±0.028 ¹⁾	4.752±0.037	-0.677	0.518

¹⁾Mean ± standard deviation for 5 replicates.

²⁾p-value for the two-tailed test.

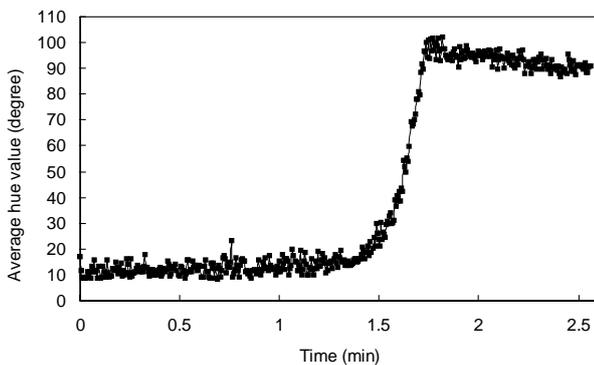


Fig. 8. Average hue value change during a titration of 5 automatic titrations in acidity analysis of a *Takju*.

195.2까지 증가하고 다시 159.1까지 감소한 다음 일정범위로 유지되었다. 초기에 약 6초까지 일정범위의 값을 보인 것은 약 4초 경과후 펌프를 작동시켰기 때문이며, 이후에 진동한 것은 hue평균값을 초기값(148.5)과 비교하여 5이상이면(≥ 153.5) 적정액 공급을 정지하고 5미만(<153.5)이면 3.12 mL/min의 속도로 공급하였기 때문이다. 92.5초에서 97.5초 사이에 마지막 진동을 보인 후 진동 없이 적정이 종결된 것은 hue평균값이 153.5이상으로 50초간 유지되었기 때문이다.

탁주시료에 대하여 수동적정과 자동적정을 각각 5회씩 수행하여 실험결과를 0.1 N NaOH용액의 소요량으로서 나타낸 것은 Table 3과 같다. 즉, 수동적정에서는 4.738±0.028 mL, 자동적정에서는 4.752±0.037 mL이었다. 이 데이터에 대하여 t-test를 수행한 결과 양측검정의 p값이 식초나 우유의 경우보다는 작으나 큰 값인 0.518로 얻어져서 수동적정과 자동적정의 데이터 사이에 유의차가 없으며(p>0.05), 서로 잘 일치하는 것으로 나타났다.

탁주시료에 대하여 수행한 5회의 자동적정에서 적정시간 경과에 따른 hue평균값의 변화는 모두 같은 양상을 보였으므로 그 중 한가지를 Fig. 8에 나타내었다. Hue평균값이 약 80초까지 일정범위를 유지하였고, 이후 빠른 속도로 증가하여 109.2초에 최대 102.2까지 증가하고 다시 약 130초까지 약간 감소하였으며, 이후 일정범위로 유지되었다. Hue평균값이 최대치도달 이전인 102.5초에 초기값(17.1)보다 70이상인 87.1까지 증가한 이후 50초간 87.1이하로 떨어지지 않았으므로 진동 없이 적정이 종결되었다.

3가지 시료의 평균과 표준편차 데이터로부터 변이계수를 산출하여 서로 비교한 것을 Fig. 9에 나타내었다. 식초의 경

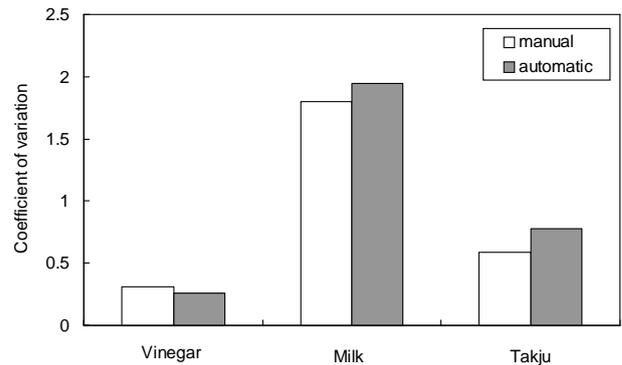


Fig. 9. Coefficient of variations calculated from manual and automatic titration data of 3 food samples.

우 수동적정은 0.308, 자동적정은 0.257이고, 우유의 경우 각각 1.799 및 1.945였으며, 탁주의 경우 각각 0.591 및 0.779였다. 식초의 경우에는 자동적정의 변이계수가 수동적정의 경우보다 오히려 더 작았으며, 우유와 탁주의 경우 자동적정의 변이계수가 더 컸으나, 그 차이가 각각 0.146과 0.185로써 큰 차이가 없었다. 따라서 자동적정의 재현성이 수동적정에 비하여 크게 뒤지지 않는 것으로 생각되었다. 식초의 경우에는 자동적정데이터의 변이계수가 수동적정보다 작았으나, 우유와 탁주의 경우에는 반대로 나온 것은 식초의 경우 적정 종말점 부근에서의 적정액 공급 속도가 0.88 mL/min로 느려서 종말점을 더 정밀하게 측정하였기 때문이라고 생각되었다. 우유와 탁주의 경우에는 식초처럼 투명한 용액이 아니기 때문에 색변화의 특성상 식초와 같이 적정액 공급 속도를 처음에는 빠르게 하고 종말점 부근에서는 느리게 할 수 없었고, 처음부터 느리게 하면 적정시간이 많이 걸리기 때문에 처음부터 끝까지 3.12 mL/min의 빠른 속도로 수행하였으므로 적정 종말점 측정의 정밀성이 식초에 비하여 열등하였다고 생각되었다. 우유와 식초의 경우에도 적정시간이 문제가 되지 않을 경우 적정액 공급 속도를 더 느리게 한다든지, 적정시간을 빠르게 유지하면서도 더 우수한 제어방법을 개발한다면 데이터의 재현성을 더 높일 수 있다고 생각되었다.

식초, 우유 및 탁주 모두 수동적정과 자동적정의 데이터 사이에 유의수준 0.05에서 유의차가 인정되지 않았으므로 (p>0.05), 본 실험의 자동적정 방법이 산도 적정에 응용될 수 있다고 생각되었으며, 색변화를 이용하여 종말점을 검출하는 대부분의 적정에 무리 없이 적용될 수 있다고 생각되었다.

요 약

PC 카메라를 이용하여 식초, 우유 및 탁주의 산도 적정을 자동화하였다. 피적정액의 화상에서 선택된 144개 pixel의 hue값의 평균값을 일정 시간 간격으로 산출하고, 이 평균값의 변화를 추적하여 적정액의 공급을 제어하는 방법을 사용하였다. 식초와 우유의 적정에서는 hue값 평균값이 적정전

보다 5이상 증가하는 것을 종말점으로 하였으며, 탁주의 경우에는 70이상 증가하는 것을 종말점으로 하였다. 이 방법을 식초, 우유 및 탁주의 산도 적정에 적용한 결과, 식초의 경우에는 수동적정과 자동적정의 0.1 N NaOH용액의 소요량이 각각 21.409 ± 0.066 mL 및 21.403 ± 0.055 mL였고, t-test 결과 p값이 0.841이었다. 우유의 경우에는 수동적정과 자동적정의 0.1 N NaOH용액의 소요량이 각각 1.390 ± 0.025 mL 및 1.388 ± 0.027 mL였고, p값은 0.907이었다. 탁주의 경우에는 수동적정과 자동적정의 0.1 N NaOH용액의 소요량이 각각 4.738 ± 0.028 mL 및 4.752 ± 0.037 mL였고, p값은 0.518이었다. 세가지 경우 모두 유의수준 0.05에서 유의차가 인정되지 않았으므로($p > 0.05$), 본 연구의 자동적정 방법을 산도 적정에 응용할 수 있다고 생각되었으며, 색변화를 이용하여 종말점을 검출하는 대부분의 적정에 무리 없이 적용할 수 있다고 생각되었다.

문 헌

1. Song SY, Ko KH, Choi BK. 2006. PC-Camera based monitoring for unattended NC machining. *IE Interfaces* 19: 43-52.
2. Lee JW. 2003. Development of PC camera-based monitoring system for NC milling. *MS Thesis*. Kaist, Daejeon, Korea.
3. Cho CY, Kim SH. 2004. A real-time face detection based on support vector mashine from a PC camera. *Pusan University of Foreign Studies Treatises* 28: 995-1005.
4. Hagiwara K, Chigira Y, Yoshiura N, Fujii Y. 2004. Proposal for a world wide home security system using PC-cameras -the e-Vigilante Network Project. *SICE Annual Conference*. Vol 2, p 1514-1517.
5. Lee HC. 2005. Automatic titration using PC camera in volatile basic nitrogen analysis by microdiffusion method. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 135-137.
6. Lee US, Kim HS. 1998. Detection of license plate area in a car image based on HSI color model. *Journal of the Institute of Industrial Technology* 6: 57-63.
7. KFIA. 1999. *Food Codex*. Korea Foods Industry Association, Seoul. p 402.
8. KFIA. 1999. *Food Codex*. Korea Foods Industry Association, Seoul. p 159.
9. KFIA. 1999. *Food Codex*. Korea Foods Industry Association, Seoul. p 472.
10. Gonzalez RC, Woods RE. (Ha YH, Nam JY, Lee YJ, Lee CH, Trans.) 2004. *Digital image processing*. Greenpress, Seoul. p 309-310.
11. Castleman KR. 1996. *Digital image processing*. Prentice-Hall, New Jersey. p 553.

(2007년 9월 21일 접수; 2007년 11월 19일 채택)