

발간등록번호

11-1543000-000975-01

김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정 제어를 위한
전자코 시스템의 개발

The development of electronic nose system for realtime
on-site flavor quality evaluation for the manufacturing and
process control of Kimchi

(주)과학기술분석센터

농림축산식품부

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정 제어를 위한 전자코 시스템 개발” 과제(협동과제 “전자코를 이용한 김치 품질관리 기술 개발”)의 보고서로 제출합니다.

2015년 8월

주관연구기관명 : (주)과학기술분석센터

주관연구책임자 : 이 익 재

연 구 원 : 이기목, 강창익, 양우진

연 구 원 : 정용주, 조윤석, 강숙경

연 구 원 : 허현승, 이성진, 이은미

협동연구기관명 : 세계김치연구소

협동연구책임자 : 김 성 현

연 구 원 : 김수지, 황인민, 황예슬

연 구 원 : 이미애, 한응수

요 약 문

I. 제 목

김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정 제어를 위한 전자코 시스템의 개발

II. 연구성과 목표 대비 실적

1차년도의 연구성과 목표였던 Batch 형태 반응기 제작 컨셉과 센서 모듈 및 시스템 컨셉 도출의 경우 100% 달성하였고, 식품의 관능 측정과 전자코 성능 평가 방안 수립, 개별 센서 모듈의 선정 및 성능평가, 전자코 센서 모듈 및 알고리즘 설계 그리고 김치 시료의 전처리 방법 최적화 및 맛지표 선정의 경우 1차년도와 2차년도에 걸쳐 100% 달성하였다

2차년도의 연구성과 목표였던 전자코 시스템 시제품 제작과 성능평가의 경우 10종의 센서 모듈을 탑재하여 제작을 완료하였고 센서 및 하드웨어의 성능평가를 완료하여 목표대비 100% 달성하였다. 제작된 전자코 시스템을 바탕으로 현장 Test-bed를 진행하였고 이를 통해 최적화 및 상용화를 진행하여 이 또한 목표대비 100% 달성하였다.

III. 연구개발의 목적 및 필요성

김치의 경우 가장 대표적인 발효식품으로서 주재료와 양념류 및 발효방법등이 회사 기밀사항으로 운영되고 있으나 발효의 고정관리와 최종 제품에 대한 품질검사에 관능검사는 필수적이다. 특히, 액젓을 비롯한 양념류의 품질과 숙성과정에 따라 최종 김치맛과 향에 상당한 영향을 받고 있으므로 관능검사가 매우 중요하다.

우리나라 전통 발효식품의 시장 확대에 인하여 김치를 비롯한 다양한 식품류의 대량생산 및 유통이 활발해지고 있으며 재료에 대한 검사기준이 법제화되어 안전한 식자재의 유통이 이루어지고 있다. 그러나, 대부분이 식약청 고시에 따라 성분 및 미생물에 대한 검사는 완벽하게 이루어지고 있으나 맛과 향을 좌우하는 관능에 대한 검사는 숙련된 검사자에 의하여 후각 및 미각에 의존하고 있는 실정이다.

관능평가는 패널들의 검사 시점의 바이올리듬 및 조건에 의하여 상당히 영향을 많이 받게 되며, 동일한 시료에 대해서도 그룹간 편차가 심하게 발생하고 시료로부터 검사결과까지 상당한 시간이 소요되므로 실시간 관능검사 장비의 개발하여 원료의 검수부터 공정 모니터링을 연

속적으로 수행할 수 있는 시스템 적용하여 이상 발효에 의한 자동화된 모니터링 시스템의 구축 및 제어를 수행할 수 있는 전자코 시스템을 개발코자 하였다.

IV. 연구개발 내용 및 범위

주관기관에서 수행한 주요 연구 내용은 김치 제조 공정에서 관능평가를 대체할 수 있는 자동화된 전자코 모니터링 시스템을 개발하는 것이다. 개별 센서 모듈의 성능평가를 통해 최적의 가스센서를 확보하고 이를 이용하여 데이터 처리 알고리즘을 개발하여 현장에서 모니터링을 통한 공정관리를 할 수 있는 시스템을 구축하는 내용이다. 이를 위해 1차년도에는 개별 센서 모듈을 성능평가한 결과를 토대로 센서를 선정하여 향미 패턴 인식이 가능한 센서 어레이 모듈 시제품을 설계하고 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터 처리 알고리즘을 구현하였다. 2차년도에는 전자코 시스템을 개발하여 시제품을 제작하였고 지속적인 성능평가를 통한 최적화 및 상용화를 진행하였다.

협동기관에서는 1차년도부터 2차년도까지 김치 제조 공정 관리의 최적화를 위한 성능 테스트를 진행하는 것이다. 개발된 전자코 시스템과 다른 분석 장비의 비교 실험을 통하여 개발기술의 효용성을 실험적으로 구명하였고 김치 시료를 선별하여 각기 다른 제조 방법에 따른 비교 실험을 수행하여 분석하였다. 2차년도에는 김치 제조 현장에 적용 시험을 통하여 공정 관리 기술을 구명하고 개발된 전자코 시스템의 현장 적용 시험을 통하여 개발 기술의 효용성을 구명하였다.

주관기관과 협동기관은 상호 업무 협력을 통하여 연구개발을 원활히 수행하였고 주관기관은 시스템 개발을 하였고 협동기관은 개발된 시스템을 현장 적용성 실험을 주로 하였다.

V. 연구개발결과

김치 향미물질 특성을 검출할 수 있는 가스센서 10종을 Array하여 3%이내의 정밀도를 가진 전자코를 개발하였다. 향미 패턴 해석을 위해 PCA, SQC, PLC 알고리즘을 개발하여 적용하였으며 5개 업체의 배추김치와 총각김치, 부재료인 멸치젓, 멸치액젓, 새우젓, 마늘, 생강 등의 패턴분석으로 Database를 확보하고 라이브러리를 구축하였다. 전자코와 서버와의 데이터 전송을 위해 WCDMA를 도입하였으며 데이터 전송률 측정결과 100%의 전송률을 나타내었다.

김치의 품질관리를 위해 전처리 방법별 품질 지표를 선정하였다. 전처리 방법으로는 액상분석법인 SPME법과 Dynamic Headspace법을 이용하였으며 배추김치와 총각김치의 저장온도에 따른 숙성(발효)정도별로 값을 분석하였다. SPME법은 GC/MS, Dynamic Headspace법은 전자코를 활용하였으며, 발효기간이 경과함에 따라 검출되는 물질들로 품질지표를 선정하였다. SPME 방법으로 실험한 결과 각 저장온도에 따른 적숙기에서 증가하는 경향을 보이는 화합물들을 확

인 할 수 있었으며, 적숙기에서 증가하는 화합물 외에는 발효기간이 경과함에 따라 경향성이 확인되지 않거나 증가하는 경향을 나타내었다. Dynamic headspace 방법에 따른 분석결과 휘발성 향미 성분 패턴이 발효기간에 따라 뚜렷하게 구별되어 고품질의 김치를 제조하기 위한 숙성적기를 판단할 수 있음을 확인하였다.

김치의 적숙기 판단을 위해 pH, 산도, 염도, 환원당 등의 이화학적 특성분석을 진행하였다. 발효가 진행됨에 따라 pH와 산도 측정결과는 적숙기 전후의 변화가 확인되는 반면 염도 및 환원당은 관계성을 찾기 어려웠다. 따라서 배추김치 및 총각김치의 적숙기 판단을 할 수 있는 이화학적 지표로는 pH와 산도 측정이 적합할 것으로 사료된다.

김치공장 Test-bed를 통하여 제조공정에 따른 품질관리 체계를 구축하였다. 김치의 향미성분은 제조과정에서 사용되는 재료, 소금뿐만 아니라 숙성단계인 발효에 의한 변화가 크기 때문에 양념제조 공정과 김치의 발효공정은 전자코 측정에 있어 매우 중요하다 할 수 있다. 이에 절임, 발효, 양념제조 공정별 실시간 측정이 가능한 전자코 System을 적용하여 웹페이지 상에 제시함으로써 PCA와 패턴분석결과를 한눈에 확인하고 식품의 상태를 한눈에 알아 볼 수 있도록 품질관리 체계를 구축하였다.

VI. 연구성과 및 성과활용 계획

향미 패턴 인식이 가능한 센서들을 선별하여 개별 센서 모듈을 이용한 전자코 시스템을 설계 제작하고 성능시험을 완료하였다. 개발된 시스템을 연구과제 기간내에 2건의 상용화 실적으로 발생시켰고 향후 현장 실험을 통하여 개발된 전자코 시스템의 기술을 완성하여 실용화를 적극 확대할 예정이다.

개발된 향미 센서 기술을 특허 출원하였으며 이후 특허 등록이 되도록 지속적으로 관리할 예정이며 연구에서 개발된 데이터 처리 알고리즘 기술을 다른 센서 기술에 적용하여 그 활용성을 높일 예정이다.

개발된 전자코 시스템의 개발 과정이나 성능평가 결과를 국내 학술대회에서 보고하였으며 보고된 기술을 바탕으로 식품 및 환경 시료에 적용하여 개발기술을 발전시킬 예정이다.

SUMMARY

I . Title

The development of electronic nose system for realtime on-site flavor quality evaluation for the manufacturing and process control of Kimchi

II . Goal

The goal of the 1st year was to draw a concept of Batch-type reactor production and sensor module, which was accomplished 100%. The goal of the 1st and 2nd year was to measure food's organic function, to make up a plan of electronic nose performance evaluation, to select individual sensor module and to evaluate its performance, to design electronic nose's sensor module and algorism, and lastly to optimize pre-treatment method of Kimchi sample and to select taste indicator, which was accomplished 100%.

As for the 2nd year goal, "to produce electronic nose system and to evaluate its performance", we have completed producing 10-types of sensor modules attached to electronic nose system, and evaluated its performance, meaning achieving 100 % of the 2nd year target. On-site test-bed for the electronic nose system has been carried out, and with its results, the electronic nose has been optimized and commercialized, achieving 100% of the 2nd year target.

III. Purpose and Necessity

Kimchi, the most famous fermented food in Korea, whose making process such as seasoning, main ingredient and ripening has been kept confidential so far. However it is essential to perform quality and sensory test of end product, and to control fermentation at the same process. Sensory test is highly recommended since the taste and smell of Kimchi are largely influenced by the quality of seasoning and aekjeot, and ripening process.

With Korea's traditional fermented food market expanding globally, various kinds of foods including Kimchi have been mass-produced and broadly distributed throughout the world. What is more, as inspection standard for each ingredient was officially legalized, food

resources can be distributed to customers safe and sound. According to KFDA's guidelines, tests for ingredients and micro-organism have been well underway, however, sensory test for taste and smell only depends on inspector's sense of taste and smell.

Results of sensory test tend to be unstable and significantly affected by inspector's biorhythm or condition. Clear deviation between experimental groups appears even with the same samples, and achieving test results requires considerable amount of time. Therefore, Electronic nose is designed in a way that creates and applies automatic monitoring system responsive to abnormal fermentation. This system consistently controls everything from material experiment to process monitoring by the development of a facility for real-time sensory test.

IV. Contents and Scope

Main research conducted by the managing institution is to develop automated electronic nose monitoring system that can substitute sensory test during Kimchi production. It also selects the optimal gas sensor by evaluating the performance of individual sensor module, and develops data processing algorithm based on on-site monitoring in order to construct a system capable of process management. In the 1st year of the research project, we selected the optimal sensor based on the result of performance test of individual sensor modules, and designed a sensor array module prototype that distinguishes smell pattern, thereby building up database regarding smell pattern interpretation and implementing data processing algorithm. In the 2nd year, as electronic nose system was developed, the prototype became produced, which in turn led to its commercialization and optimization based on regular performance test.

Other collaborating institutions carried out performance test for the optimization of process control during Kimchi production in the 1st year and the 2nd year. Through the comparative experiment, the newly-produced electronic nose system proved efficient compared to other analysis equipments. The comparative experiment aimed at each manufacturing method was carried out with selected Kimchi sample. In the 2nd year, process control technology was brought to light based on application test, and electronic nose system was applied on site, proving efficient in its developed technology.

The managing institution and other collaborating companies fulfilled its duty to draw a research results through mutual cooperation. The managing institution mainly focused on developing a system, and the collaborating companies devoted themselves to carry out onsite application test for the newly-produced system the institution has created.

V. Research Results

Electronic nose was developed in a way that arrayed 10 types of gas sensors that can distinguish traits of Kimchi ingredient smells, thus achieving less than 3% of the accuracy. Algorithms such as PCA, SQC, and PLC was formulated in order to interpret detailed smell patterns, and later applied on site. Database regarding pattern analysis has been built up with 5 companies' goods ranging from cabbage kimchi and chonggak kimchi, and to minor ingredients – salted shrimp, fermented anchovy sauce, salted shrimp, garlic, and ginger. WCDMA was introduced to transmit data from electronic nose to server, and it turns out its transmission rate reaches to 100%.

For Kimchi's quality control, quality indicators was set up by each pre-processing method. SPME, a liquid method, and Dynamic Headspace were utilized as pre-processing method, and analysed the degree of ripening based on each storage temperature of cabbage kimchi and chonggak kimchi. SPME used GC/MS, and Dynamic Headspace, electronic nose. These methods have selected, as a quality indicator, a material that is detected as fermentation periods goes by. As for SPME, it is founded for each storage temperature that certain compounds increase during optimum maturity. Other compounds does not show specific tendency or increase as fermentation period goes by. Dynamic headspace proved that a pattern of volatile odor component was clearly distinguished as fermentation period goes by, making it possible to decide a right time for high-quality kimchi fermentation.

Physicochemical characteristic such as Ph, acidity and salinity, reducing sugar was analysed to determine Kimchi's optimum maturity. When fermentation process is on its way, the values of PH and acidity have changed before and after optimum maturity, however, salinity and reducing sugar does not show clear relevance to optimum maturity. Therefore, PH and acidity can serve as adequate indicators that can determine optimum maturity of cabbage kimchi and chonggak kimchi.

Quality control system for each manufacturing process was established through test-bed at Kimchi plant. Since Kimchi's odor components are subject to change depending on salt, ingredients in course of manufacture, as well as fermentation during optimum maturity, seasoning process and fermentation process are considered important in electronic nose measurement. Therefore, quality control system was designed in a way that applies electronic nose system that can measure the process of salting, fermentation, and seasoning in real time. and it posts results on its website to let engineers check out the condition of food and to grasp pattern analysis.

VI. Application plan

We had completed developing the electronic nose system by using individual sensor module that can distinguish smell patterns, and had commercialized it for two companies within research project period. We are planning to finish up the development of the electronic nose system technologies through onsite experiment, and to expand commercialization.

We had completed applying for a patent on this smell sensor technology and will continue to make an effort to obtain a patent on our technology. What is more, we will try to boost the availability of the data processing algorithm technology by applying it to other sensors.

We had reported the development process of the electronic nose system and the results of performance evaluation to the academic conference in Korea, and are planning to enhance the technology by applying it to food and environmental samples.

CONTENTS

Chapter 1. Research summary and objective	1
Section 1. Research purpose	1
Section 2. Research necessary	1
Section 3. Research scope	4
Chapter 2. Development status of technologies at home and abroad	5
Section 1. Foreign electronic nose system and sensor(sensor array) technology trend	5
Section 2. Domestic electronic nose system and sensor(sensor array) technology trend	7
Section 3. Domestic and foreign application status of the electronic nose	8
Chapter 3. Research contents	11
Section 1. Development of sensor array module capable of odor pattern recognition	11
Section 2. Construction of Database capable of odor pattern analysis and Implementation of data processing algorithms	40
Section 3. Development of domestic electronic nose system that can be easily applied in a field	53
Section 4. Optimization of pre-treatment methods and selection of quality index for Kimchi	112

Section 5. Performance verification and optimization through test-bed in a field	189
Chapter 4. Research results	205
Section 1. Development of sensor array module	205
Section 2. Development of algorithm for Database construction and Data processing	205
Section 3. Development of Domestic Electronic nose	206
Section 4. Optimization of the pre-treatment method and Selection of quality indicator	206
Section 5. Performance qualification and optimization of electronic nose through on-site test-bed	207
Chapter 5. Goal achievement and contribution to related fields	209
Section 1. Goal Attainment	209
Section 2. Technical contribution of the electric nose	211
Chapter 6. Research performance and its application plan	213
Section 1. Commercialization and industrialization plans	2213
Section 2. Education, guidance and promotion, such as technology diffusion plan	214
Section 3. A plan to secure intellectual property such as patent and paper, and scientific scholarship	215

Section 4. A Study of improvement measures on the application of r&d results	·218
Chapter 7. Foreign technology information obtained during research progress	221
Chapter 8. Present condition of research facilities223
Chapter 9. References225

목 차

제 1 장. 연구개발과제의 개요 및 성과목표	1
제 1절. 연구개발의 목적	1
제 2절. 연구개발의 필요성	1
제 3절. 연구개발의 범위	4
1. 향미 패턴 인식이 가능한 센서 어레이 모듈개발	4
2. 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터처리 알고리즘 구현	4
3. 현장 적용이 용이한 국산 전자코 개발	4
4. 김치 시료 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정	4
5. 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화	4
제 2 장. 국내외 기술개발 현황	5
제 1절. 국외 전자코 시스템 및 센서(센서 어레이)기술 개발 동향	5
1. 일 본	6
2. 미 국	7
제 2절. 국내 전자코 시스템 및 센서(센서 어레이)기술 동향	7
제 3절. 국내외 전자코 활용현황	8
제 3 장. 연구개발 수행 내용	11
제 1절. 향미 패턴 인식이 가능한 센서어레이 모듈개발	11
1. 가스센서의 종류	11
2. 5종 이상의 반도체식 센서, 3종 이상 전기화학식 센서를 통한 향미 인식 특성 규명	11
3. 센서 선정과정	14
4. 개별 센서들의 측정 메카니즘에 따른 모듈화 개발 (10*10*5 cm)	19
5. 센서 교체가 용이한 Plug & Play 기능 지원	23
6. 1 OU 이하의 청정 공기 공급이 가능한 센서 세척 및 컨디셔닝 방안 강구	23

제 2절. 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터처리 알고리즘 구현	40
1. 3종 이상의 실시간 향미 데이터 처리 알고리즘 개발	40
2. 측정시간 3분 이내, 데이터 분석 5분 이내 연산 가능한 알고리즘 구축	48
3. OU (희석배수), 및 ppm 농도 환산과 표출이 가능한 개발	49
제 3절. 현장 적용이 용이한 국산 전자코 개발	53
1. 센서 측정 정밀도 3% 이내의 센서 모듈 개발	53
2. 10종까지의 개별 센서 탑재가 가능한 국산화 전자코 개발	59
3. 식품분석을 위한 Database 구축	62
4. 전송률 95% 이상의 고신뢰 유무선 통신 모듈이 탑재된 네트워크 기반 공정 모니터링용 전자코 개발	74
5. 시료의 향미 강도를 10배 이상 증가시킬 수 있는 전처리 농축장치의 개발	89
6. GUI 방식의 OS 및 통합 서버 플랫폼 개발	97
제 4절. 김치 시료 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정	112
1. 전처리 방법 소개	112
2. 전처리 방법에 따른 김치 시료분석	113
3. 김치 저장기간별 성분의 변화를 통한 향미 품질관리	163
4. 김치의 숙성정도에 따른 품질지표 선정	188
제 5절. 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화	189
1. 김치생산 업체와의 유기적 협업을 통한 현장 test-bed 구축 및 성능평가	189
2. 김치 전반적인 제조과정의 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계 구축	198
제 4 장. 연구결과	205
제 1절. 센서 어레이 모듈개발	205
제 2절. Database구축 및 데이터처리를 위한 알고리즘 개발	205
제 3절. 국산 전자코 개발	206
제 4절. 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정	206
제 5절. 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화	207

제 5 장. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	209
제 1절. 목표달성도	209
제 2절. 관련 분야의 기술 기여도	211
제 6 장. 연구개발 성과 및 성과활용 계획	213
제 1절. 실용화·산업화 계획	213
제 2절. 교육·지도·홍보 등 기술 확산 계획	214
제 3절. 특허, 논문 등 지식재산권과 학술성 확보계획	215
제 4절. 연구개발결과의 성과 및 활용목표 대비 실적	218
제 7 장. 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	221
제 8 장. 연구시설·장비 현황	223
제 9 장. 참고문헌	225

표 목 차

표 3.1. 검출방식에 따른 센서의 원리 및 특징	14
표 3.2. 반도체식 센서 농도별 측정	16
표 3.3. 농도에 따른 전기화학센서 반응성 시험	17
표 3.4. 농도에 따른 광이온화센서 반응성 시험	18
표 3.5. 전자코(Sensor type)에 적용한 센서	19
표 3.6. 세 개의 변수에 대한 상관행렬	42
표 3.7. 3×3행렬의 상관행렬 만드는 식	43
표 3.8. 희석배수 평가과정	50
표 3.9. 희석배수 산정을 위한 계산과정	51
표 3.10. 멸치젓갈 실험(반도체식, 전기화학식, 광이온화식)	67
표 3.11. 10종 센서 Delta값 추출	65
표 3.12. 반도체식 센서 제외한 Delta값 추출	66
표 3.13. 멸치액젓 실험결과	68
표 3.14. 숙성정도에 따른 새우젓 분석결과	69
표 3.15. 숙성정도에 따른 마늘의 분석결과	70
표 3.16. 숙성정도에 따른 생강의 분석결과	71
표 3.17. 재료별 숙성정도에 따른 전자코 측정값	73
표 3.18 TCP/IP 제어 Command	75

표 3.19 PPP 접속시도 명령 (PPPOP)	76
표 3.20. PPP 접속해제 명령 (PPPCL)	77
표 3.21. Socket 접속시도 명령 (SOCKOP)	77
표 3.22. Socket 접속해제 명령 (SOCKCL)	78
표 3.23. 데이터 전송 명령 (SOCKWR)	79
표 3.24. 2015.06.02. SD Card에 저장된 데이터	82
표 3.25. 2015.06.03. SD Card에 저장된 데이터	83
표 3.26. 2015.06.11. SD Card에 저장된 데이터	84
표 3.27. 2015.06.12. SD Card에 저장된 데이터	85
표 3.28. 2015.06.13. SD Card에 저장된 데이터	86
표 3.29. 2015.06.18. SD Card에 저장된 데이터	87
표 3.30. 2015.06.19. SD Card에 저장된 데이터	88
표 3.31. 전처리 장치를 적용한 김치향미 물질 측정(1)	90
표 3.32. 전처리 장치를 적용한 김치향미 물질 측정(2)	91
표 3.33. 상층기체 추출방식과 액상용액 추출방식의 장·단점	94
표 3.34. 전처리 장비에 따른 배추김치의 향미성분 분석	96
표 3.35. 전처리 장비에 따른 총각김치의 향미성분 분석	97
표 3.36. SPME Fiber 종류 및 Gauge	113
표 3.37. 향미성분 분석을 위한 GC/MS 분석조건	114

표 3.38. GC/MS(SPME)를 이용한 배추김치의 향미성분(20℃)	120
표 3.39. GC/MS(SPME)를 이용한 배추김치의 향미성분(4℃)	120
표 3.40. GC/MS(SPME)를 이용한 배추김치의 향미성분(10℃)	120
표 3.41. GC/MS(SPME)를 이용한 총각김치의 향미성분(10℃)	132
표 3.42. GC/MS(SPME)를 이용한 총각김치의 향미성분(20℃)	135
표 3.43. GC/MS(SPME)를 이용한 총각김치의 향미성분(4℃)	139
표 3.44. 향미성분 패턴 분석을 위한 GC type 전자코(Heracles II) 분석조건	144
표 3.45. 외산 고가형 전자코(Sensor type) 적용 센서	145
표 3.46. 국내 보급형 전자코(Sensor type)에 적용한 센서	146
표 3.47. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치의 향미성분(10℃)	148
표 3.48. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치의 향미성분(20℃)	149
표 3.49. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치의 향미성분(4℃)	150
표 3.50. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 총각김치의 향미성분(10℃)	151
표 3.51. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 총각김치의 향미성분(20℃)	152
표 3.52. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 총각김치의 향미성분(4℃)	153
표 3.53. 시료량에 따른 외산형 전자코의 향미성분 측정	155
표 3.54. 전처리 용기 크기와 시료량에 따른 국내 보급형 전자코의 향미성분 비교분석	157
표 3.55. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석	160
표 3.56. 총각김치의 시료량에 따른 향미성분 분석	163

표 3.57. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 pH 및 산도 변화	168
표 3.58. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 염도 변화	169
표 3.59. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 당도 변화	170
표 3.60. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 환원당 변화	171
표 3.61. 배추김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석	174
표 3.62. 배추김치 저장기간에 따른 관능적 특성 변화	176
표 3.63. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 pH 및 산도 변화	179
표 3.64. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 염도 변화	180
표 3.65. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 환원당 변화	181
표 3.66. 총각김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석	184
표 3.67. 총각김치 저장기간에 따른 관능적 특성 변화	186
표 3.68. 김치의 숙성정도에 따른 품질지표	189
표 3.69. 김치의 저장기간에 따른 pH, 산도, 염도의 변화	192
표 3.70. 배추김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화	196
표 3.71. 총각김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화	197

그림 목 차

그림 2.1. 센서소자 제품군(좌, Figaro사), 「e-nose」 Hand-Held system(우, FUTABA사).	6
그림 2.2 전자코 칩(좌,Cyrano Science사), zNOSE(우,Electronic Sensor Technology사).	7
그림 2.3. 국내 대학연구기관에서 개발 중인 휴대용 전자코 시스템의 모식도	8
그림 2.4. 국내 · 외 전자코 제품	9
그림 3.1. 반도체식 센서	12
그림 3.2. 전기화학식 센서	13
그림 3.3. 광이온화 센서	13
그림 3.4. 반응성실험 모식도	14
그림 3.5. 센서감도 특성	15
그림 3.6. 농도별 반응성실험	16
그림 3.7. 전기화학식 센서의 간접성	17
그림 3.8. 일반적인 On-board 형의 가스센서	20
그림 3.9. (좌측) 센서 표면과 평행한 시료 흐름들 갖는 경우	20
그림 3.10. 센서 Manifold 설계 개념도	20
그림 3.11. 가공된 센서 manifold 이미지	21
그림 3.12. On-board형태로 센서 manifold를 PCB에 고정(제작 예제)	22
그림 3.13. 센서모듈 시작품 제작의 형태 모형(예제).	22
그림 3.14. 센서 모듈화 개발과정 흐름도	22

그림 3.15. Plug & Play 기능구현을 위한 PCB 설계/제작 블록도.	23
그림 3.16. 가변전압조정 회로	24
그림 3.17. 반도체식 센서 Analog회로도면	25
그림 3.18. 반도체식 센서의 내부구성도	25
그림 3.19. 전기화학식 센서의 기본 측정 회로도	26
그림 3.20. 2CH -전기화학식 Analog 회로도	27
그림 3.21. 광이온화 전극식 Analog 회로.	28
그림 3.22. 광이온화식 센서의 내부 회로도.	29
그림 3.23. 센서 위치별 압력분포	29
그림 3.24. 유동단면에서의 유동특징	30
그림 3.25. 가스센서의 출력특성데이터 측정 시스템	31
그림 3.26. 전기회로의 간략 구성도	32
그림 3.27. 가스센서의 출력 특성 추출방법	35
그림 3.28. 출력전압, 출력전압 변동률, 최대전압변동률의 상호관계	36
그림 3.29. 가스농도 측정 장치의 블록 구성도	37
그림 3.30. 식품전자코 Block Diagram	38
그림 3.31. 시스템 동작 로직	39
그림 3.32. 시스템 동작에 따른 센서 Signal 변화	39
그림 3.33 SQC를 적용한 GUI방식의 서버플랫폼 개발	44

그림 3.34. 회귀식 도출을 위한 측정과정	45
그림 3.35. Lagrange 보간법	46
그림 3.36. 라그랑제 보간식 도출과정	47
그림 3.37. 데이터 분석 Flowchart	49
그림 3.38. 센서교정화면	50
그림 3.39. 사용자 교정기능 구현	51
그림 3.40. Calibration 과정 프로그래밍 Flowchart	52
그림 3.41. 정밀도 측정 시험환경 구성	53
그림 3.42. 전기화학식 센서와 광이온화식 센서 시험성적서	54
그림 3.43. 반도체식센서 매니폴드	60
그림 3.44. 전기화학식 및 광이온화식 센서 매니폴드	60
그림 3.45. 김치전자코 내부사진	61
그림 3.46. 식품전자코 외형도면	61
그림 3.47. 식품전자코 각부 명칭	62
그림 3.48. 배추김치와 총각김치의 PCA 분석	64
그림 3.49. 멸치젓 PCA분석(10종센서)	65
그림 3.50. 멸치젓 PCA분석(전기화학식, 광이온화식)	66
그림 3.51. 멸치액젓 PCA분석(NEW, 50°C 5일)	68
그림 3.52. 멸치액젓 PCA분석(NEW, 50°C 2주)	68

그림 3.53. 숙성정도에 따른 새우젓의 PCA분석	69
그림 3.54 숙성정도에 따른 마늘의 PCA분석	70
그림 3.55. 숙성정도에 따른 생강의 PCA분석	71
그림 3.56 각 재료별 PCA분석을 통한 라이브러리 구축	72
그림 3.57. WCDMA 인터페이스 구조	75
그림 3.58. 제어 Flowchart	80
그림 3.59. 김치전자코와 WCDMA	81
그림 3.60. 2015.06.02. 서버의 Database에서 확인한 데이터	82
그림 3.61. 2015.06.03. 서버의 Database에서 확인한 데이터	83
그림 3.62. 2015.06.11. 서버의 Database에서 확인한 데이터	84
그림 3.63 2015.06.12. 서버의 Database에서 확인한 데이터	85
그림 3.64. 2015.06.13. 서버의 Database에서 확인한 데이터	86
그림 3.65. 2015.06.18. 서버의 Database에서 확인한 데이터	87
그림 3.66. 2015.06.19. 서버의 Database에서 확인한 데이터	88
그림 3.67. 1차 전처리 장치 제작	89
그림 3.68. 측정 횟수에 따른 센서 출력값 변화(1)	92
그림 3.69. 측정 횟수에 따른 센서 출력값 변화(2)	92
그림 3.70. 전처리 방식에 따른 반도체 센서의 Test결과	95
그림 3.71. 전처리 방식에 따른 전기화학식·광이온화식 센서의 Test결과	95

그림 3.72. 식품전자코 메인화면	99
그림 3.73. 김치 선택	99
그림 3.74. 김치 제조공정 선택	100
그림 3.75. 김치 재료 선택	100
그림 3.76. 측정 초기화면	101
그림 3.77. 측정화면	102
그림 3.78. 측정결과 화면	102
그림 3.79. Password 입력화면	103
그림 3.80. 설정 초기 메뉴화면	103
그림 3.81. M Time 설정화면	104
그림 3.82. Sensor 설정화면	104
그림 3.83. Sensitivity 설정화면	105
그림 3.84. GUI방식의 서버플랫폼 구상도	106
그림 3.85. 김치 전자코 웹페이지 메인화면	107
그림 3.86. 김치 전자코 웹페이지 절입공정 화면	108
그림 3.87. 김치 전자코 웹페이지 발효공정 화면	109
그림 3.88. 김치 전자코 웹페이지 양념 제조공정 화면	109
그림 3.89. 김치 전자코 웹페이지 제품통계보기 화면	111
그림 3.90. GC/MS 분석조건에 따른 배추김치의 향미성분 크로마토그램	115

그림 3.91. 배추김치의 저장온도 및 기간에 따른 향미성분 크로마토그램	129
그림 3.92. GC/MS 분석조건에 따른 총각김치의 향미성분 크로마토그램	130
그림 3.93. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 향미성분 크로마토그램	142
그림 3.94. 배추김치 및 총각김치의 저장온도 및 기간에 따른 향미성분 크로마토그램	147
그림 3.95. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치, 총각김치의 주성분(PCA) 분석	154
그림 3.96. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석	156
그림 3.97. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석(1)	158
그림 3.98. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석(2)	159
그림 3.99. 총각김치의 시료량에 따른 향미성분 분석	161
그림 3.100. 총각김치의 시료량에 따른 향미성분 분석	162
그림 3.101. 배추김치와 총각김치의 관능검사 시료제시 사진	165
그림 3.102. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(10℃)	166
그림 3.103. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(20℃)	167
그림 3.104. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(4℃)	167
그림 3.105. 배추김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석	173
그림 3.106. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도변화(10℃)	177
그림 3.107. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(20℃)	178
그림 3.108. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(4℃)	178
그림 3.109. 총각김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석	183

그림 3.110. 김치의 이화학적 특성과 숙성도의 상관성 Test	187
그림 3.111. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도의 변의	189
그림 3.112. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도의 변의	189
그림 3.113. 현장 Test-bed를 통한 전자코의 성능 검증	191
그림 3.114 배추김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화	192
그림 3.115. 총각김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화	193
그림 3.116. 김치의 제조공정도	196
그림 3.117. 김치제조과정 모니터링 체계구축	200
그림 3.118. 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계구축	201
그림 6.1. 2015년 제주 전시회(좌)와 대전 전시회(우) 참가 실적	214
그림 6.2. 신문 기사(좌)와 신문 광고(우)의 홍보 실적	215
그림 6.3. 김치 관련 업체 관계자 교육 지도 사진	215
그림 6.4. 특허 출원 번호 통지서	216
그림 6.5. 대기환경학회 포스터 발표(좌)와 한국식품과학회 포스터 발표(우)	217
그림 6.6. 한국분석과학회 포스터 발표(좌)와 한국식품과학회 포스터 발표(우)	218

제 1 장. 연구개발과제의 개요 및 성과목표

제 1절. 연구개발의 목적

본 연구는 김치 제조공정의 품질관리 시스템 구축을 위한 국산 보급형 전자코의 성능평가 및 시료 전처리 방법의 최적화를 통하여 저장기간 변화에 따른 성분 변화를 관찰하여 숙성 정도 예측을 통한 품질 최적화를 하는데 그 목적이 있다.

제 2절. 연구개발의 필요성

생활수준의 향상으로 인한 국민의 식생활양식 변화로 식품위생에 관한 중요성과 식품의 안정성 및 건전성에 대한 국민의 관심은 그 어느 때보다 높아지고 있다. 이에 새로운 식품가공기술의 발달과 함께 식품 연구자나 식품의 품질측정을 위한 제품개발자들은 적합한 방법으로 식품의 특성을 평가하는데 총력을 기울이고 있다. 현재 식품 산업에서의 품질관리 및 특성 평가는 각 식품마다 품질지표를 관리함으로써 이루어지고 있으며 한국인의 식탁에서 중심적인 위치를 차지하고 있는 전통발효식품인 김치의 품질관리 역시 대두되고 있다.

김치는 배추, 무 오이, 열무, 파 등과 같은 채소류를 소금에 절인 후, 고추, 양파, 마늘 등의 다양한 부재료를 첨가하여 발효 숙성시킨 산 발효식품으로, 열처리를 하지 않은 상태의 재료들을 이용해 원재료들이 지니고 있는 생리활성과 발효 미생물인 유산균의 프로바이오틱 기능성을 동시에 지니고 있는 것이 특징인 한국의 전통 발효 식품이다.

최근에 김치는 항암, 비만방지, 동맥경화 억제효과, 항균작용, 혈전 억제, 성장작용을 통한 변비치료 등의 기능성을 가진 건강식품으로써 주목을 받고 있다. 2001년 배추김치의 1인당 1일 수요량은 91.11g, 연간 총 수요량은 1,574,399 통에서 2007년 1,415,000 통으로 점차 감소하고 있는 추세이지만 최근 사회구조의 변화, 여성들의 사회활동 증가, 학교와 회사 급식의 증가, 외식 증가 등 소비자의 인식변화로 인해 공장김치의 소비량은 507,792 통으로 전체소비량의 32.3%에 달하였고 앞으로 더 증가될 전망이다. 또한 김치는 2001년 7월에 Codex 국제 식품 규격을 획득하여 세계 각국의 절임류와는 차별화된 자연 발효 식품으로 세계적으로 인정받아서 그 소비량이 세계적으로 확대되는 추세이다.

이와 같은 우리나라 전통 발효식품의 시장 확대에 의하여 김치를 비롯한 다양한 식품류의 대량생산 및 유통이 활발해지고 있으며 재료에 대한 검사기준이 법제화되어 안전한 식자재의 유통이 이루어지고 있음. 그러나 대부분이 식약청 고시에 따라 성분 및 미생물에 대한 검사는 완벽하게 이루어지고 있으나 맛과 향을 좌우하는 관능에 대한 검사는 숙련된 검사자에 의하여

후각 및 미각에 의존하고 있는 실정이다.

대량 생산이 확대 되고 있는 김치의 품질관리를 위해서는 김치의 숙성 공정 모니터링을 통해 김치의 숙성도를 예측하는 것이 중요하다. 김치의 품질관리 방법으로는 관능검사, pH, 산도, 색도 등의 방법이 주로 이루어지고 있으나 이들 방법은 품질변화를 충분히 설명해 주지 못하고 있으며 관능평가의 경우 목적을 명확하게 하거나 적합한 패널의 선정, 패널에 대한 설명, 관능검사의 방법의 선택, 데이터의 통계적 해석 등에 따라 높은 신뢰도가 높은 결과를 얻을 수 있으나 항상 검사 인력의 부족과 객관적으로 표현하고 기준을 설정할 필요성이 있어 한계점이 따른다.

이에 김치 숙성과정 중 발생하는 향미(신내, 군덕내 등)에 대한 일반적인 분석은 GC, GC/MS 등의 장비를 활용하고 있으나 정량적이고 객관적인 결과 토출을 위한 실시간 관능검사 장비의 개발로 합리적이고 효율적인 김치의 품질관리 방법이 요구되고 있다. 김치의 이화학적 특성(pH, 산도, 색도, 당도, 염도 등)의 분석외에 김치의 숙성과정에서 생성되는 향미성분 분석으로 김치의 품질을 관리하기도 한다. 하지만 이러한 향미분석의 경우 많은 재료가 혼합되는 김치의 특성상 미량의 성분까지 포함하여 상당히 많은 종류의 향이 생성되고, 정량하기가 쉽지 않으며 사용하는 원료, 방법, 조건, 미생물 등에 따라 각기 다른 숙성과정을 거쳐 각기 다른 향을 생성하므로 이들을 관리하기 매우 어려운 실정이다.

뿐만 아니라 향미성분들은 HPLC, GC, GC/MS 등의 고가 장비를 이용하여 전처리 과정을 거쳐야 하며 성분에 따라 컬럼을 교체해야 하고 수십가지 이상의 Peak 중 기준물질을 설정하기가 쉽지 않다. 또한, 관능검사의 경우 상기한 바와 같이 주관적이고 많은 종류의 시료와 반복 시험을 하게 되는 경우 미세한 차이를 판별하기에는 역부족이므로 많은 시간과 노동력 그리고 숙련된 작업자가 필요하여 중소기업형태의 공장에서는 손쉽게 사용하기가 어려운 문제점을 지니고 있다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법의 일환으로 전자코의 응용을 생각할 수 있다. 전자코는 사람의 기능을 100% 따라 갈 수는 없지만 측정하고자 하는 물질의 선택성이 높은 센서의 사용으로 인간과 같이 향미물질에 반응 할 수 있으며, 특정 지표성분을 선택하여 이들 성분의 변화 정도로 신속하고 용이하게 김치의 품질 수명기간을 예측할 수 있다. 전자코는 측정용기내의 Headspace안의 향미물질에 반응하는 일련의 화학적 센서들을 통합하는 센서기술에 기초하고 있으며, 인간이 맡는 향미의 영역뿐 아니라 인간이 맡을 수 없는 화학물질에도 반응하여 적용범위가 다양하다는 장점이 있다. 또한 전자코로 측정된 자료는 객관적인 자료화가 가능하며 재현성이 보장되고 일정 기간이 지난 후에도 축적된 data를 기준자료로 활용할 수 있다는 장점도 있다.

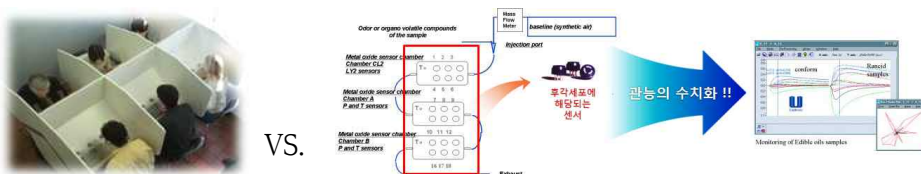
전자코에 사용되는 단일가스센서는 선택성이 낮아 가스의 종류와 농도를 구별하기에 어려움이 많지만 다수의 가스센서를 Array 함으로 인한 패턴인식과 보정과정을 거치면 사람의 뇌신경조직과 같은 분석법으로 상당히 다양한 종류의 향미 물질들을 인식 할 수 있다. 또한 사람과 달리 주위 환경이나 심적 상태에 영향을 받지않고 신속하고 편리할 뿐 아니라 비파괴적인 분석방법으로 누구나 손쉽게 이용할 수 있어 식품의 신선도에 대한 분석 및 품질관리에 응용이 가능하다.

이러한 전자코는 현재 미국, 일본, 프랑스 등을 중심으로 개발되어 상용화 되었으며 국내에서의 상용화 제품은 전무한 실정이다. 현재 1억 이상의 고가 외산 전자코, 전자혀 등이 개발되어 사용하고 있는 실정이며, 외산 제품은 서양식품에 적합하도록 개발되어 국내 김치 제조공정에 최적화되어 있지 않아 국내 보급형 전자코 개발이 시급하다. 또한 국내에서는 실험실용 전자코 시스템을 이용한 연구가 이루어지고 있으나 연구에 특화되어 있는 전자코의 경우 큰 부피로 인하여 이동성이 제한되고 고가라는 단점이 있다.

김치 숙성 공정에 있어서도 주기적으로 시료를 채취하여 주요 영양성분에 대한 평가는 기기 분석 장비에 의해 수행하고, 성상은 관능 전문요원을 통해 수행하고 있는 실정으로 원료의 검수부터 김치제조 공정 모니터링을 연속적으로 수행할 수 있는 전자코를 활용 할 경우, 이상 발효에 의해 자동화된 모니터링 시스템을 구축 및 제어를 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

현재 식품 생산 공정에서 발생하는 향미 구성요소를 전자코로 모니터링하여 운영하고자 하는 관심이 고조되고 있으며 일부 식품업체에서 전자코를 활용하여 생산공정에 적용한 사례가 있으나, 국내 대부분 1억 이상의 고가 외산 장비이며 와인, 치즈 등의 서양식품에 적합하도록 개발되어 국내 식품 공정에 최적화되어 있지 않다. 또한 대부분의 김치 숙성 공정 향미는 복잡한 유기화합물로 구성되어 GC, GC/MS 등의 방법으로 쉽게 특성 파악이 어렵고 전문가 집단에 의한 관능검사는 비용 및 시간이 많이 들며, 개인별 주관성 및 개체의 다양성으로 인한 문제점 발생되고 있다. 이에 전문가 집단에서 도출한 데이터와 상관관계가 높고 민감도가 높은 장점을 갖는 전자코와 같은 객관적인 관능 계측기의 적용이 절실한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 현장에서 실시간 관능평가 및 공정 제어가 가능한 저가 보급형 휴대용 전자코 시스템을 개발하여 원료 검수, 저장 및 보관, 발효 공정별 모니터링, 최종 제품 검수 등에 적용함으로써 자동화 공정 운영을 실현시키고자 하였다.



제 3절. 연구개발의 범위

1. 향미 패턴 인식이 가능한 센서 어레이 모듈개발

전자코에 사용될 센서의 선정과정 및 센서 종류와 특성을 소개하고 측정 매커니즘에 따른 모듈화 개발을 한다. 또한 어레이된 센서를 이용한 향미 인식 특성을 규명하고 센서 세척 및 컨디셔닝 방안을 강구한다.

2. 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터처리 알고리즘 구현

3종이상의 실시간 향미 데이터 처리 알고리즘을 개발하고 전자코에 적용된 데이터 분석시간 및 시퀀싱에 대한 알고리즘을 소개한다.

3. 현장 적용이 용이한 국산 전자코 개발

전자코에 적용된 센서 측정 정밀도 3%이내의 센서 모듈을 개발하고 김치 향미 구분이 가능한 Database를 구축한다. 또한 전처리 농축장치 개발과 발효공정 제어에 필요한 요소기술을 개발한다.

4. 김치 시료 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정

전자코 성능 비교 평가 및 최적화를 위한 시료 전처리 방법 비교 분석하고 김치 저장기간에 따른 향기성분의 변화를 GC/MS와 비교 분석(향미 품질관리)한다. 또한 국내 보급형 전자코와 외산 고가형 전자코의 성능 비교 평가한다.

5. 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화

패널 훈련을 통한 관능평가와 전자코 상관관계 비교 연구하며 김치의 전체적인 제조과정의 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계 구축 및 김치생산 업체와의 유기적 협업을 통한 현장 test-bed 구축 및 성능평가를 실시한다.

제 2 장. 국내외 기술개발 현황

전자코는 Headspace 안에 분산된 시료의 화학물질에 반응하는 일련의 센서들을 통합하는 센서기술에 기초를 두고 있으며 인간이 감지할 수 없는 다른 화학 물질에 대해서도 반응하는 특징을 지니고 있다. 또한 이것은 신속하고 편리한 비파괴적 분석방법으로 GC나 GC/MS같이 성분 하나하나를 분리하여 분석하는 것이 아니라 인간이 감지하는 것처럼 제품에 배합된 전체의 향을 감지하는 특성을 지니고 있다⁽³¹⁾.

전자코 시스템에서 핵심 역할을 하는 가스센서는 시스템 안에서 가장 중요한 단일요소이다. 전자코에 Array된 센서들은 시료와 화학적 상호작용을 일으켜 특징적인 반응을 보여주며 이때 반응한 데이터는 반응의 패턴 또는 시료의 패턴을 대표할 수 있는 Fingerprint로써 해석되어 질 수 있다. 전자코 장치에서 사용된 다중센서배열(Multiple sensor array)은 시료의 향기를 제공하는 시료의 Headspace에 있는 모든 물질에 대해 이상적으로 반응할 수 있게 해준다⁽⁶⁾.

전자코에 적용되는 센서의 선택범위는 매우 크지만 각 응용 분야마다 특정 목적에 맞는 센서를 사용하여야 하며, 다중 센서 배열의 사용으로 검출 성분에 대한 선택성을 높이고 더욱 다양한 종류의 성분과 그 배합에 대하여 정량적인 향 지문을 이끌어 내는 노력이 필요하다. 가스 센서는 기체중의 특정 가스에 의해 소자의 표면이나 내부 또는 양쪽에서 일어나는 물리화학적 변화를 전기적 신호로 바꾸는 장치라 말할 수 있으며 이러한 전기적 신호의 변화를 읽어 들이는 장치에 의해 검지 대상 물질의 존재를 파악하는 것이 가능하다⁽¹⁷⁾.

제 1절. 국외 전자코 시스템 및 센서(센서 어레이)기술 개발 동향

전자코 시스템은 1982년 영국의 맨체스터대학 퍼사드 교수와 워릭대학의 도드 교수에 의해 최초로 소개 되었으며 전자코라는 개념은 일본 Hitch 연구소의 Ikegami 등이 직접화된 센서를 이용하여 향기성분을 측정한 결과를 보고한 이후, 1991년 NATO Advanced Work shop on Chemosensory Information Processing을 통하여 ‘전자코’ 라는 독립적인 학문 분야로 발전하게 되었다. 이후 전자코 시스템은 1994년부터 프랑스의 Alpha MOS사의 의해서 최초로 상용화 되었다. 2001년 미국 일리노이공과대학 학생들이 e-nose라고 하는 검출 장치를 시제품으로 개발하여 식품업계나 가정에서 전자코를 부착하여 식품의 부패취 등을 감지하여 식품안전에 도움을 줄 수 있는 가능성을 두고 연구가 진행 되었다.

해외 전문기업으로 영국의 아로마스캔과 네오트로닉, 프랑스의 알파 MOS, 대만의 킨윈인터내셔널, 일본의 피가로 엔지니어링, 미국의 스미스디텍션 미국의 휴렛패커드, 에디슨센서기술사, 스웨덴의 노르딕센서기술 등이 전자 코 시스템을 개발 판매 중이다. 일본 최대 모바일 회사인 NTT에서는 10여 년 전부터 향기나 감촉을 전하는 오감통신시스템을 개발하고 있다.

공장 자동화의 핵심 기술인 센서는 생산공정 자동화, 환경감시, 자동차, 우주항공 등 응용 분야가 넓어지면서 관련기술도 급격히 발전되고 있다. 최근에는 대부분의 센서가 기계식에서 전자식으로 전환되었으며, 형태는 소형화되고, 기능은 복잡화/고성능화되면서도 가격은 더욱 낮아지고 있는 추세이지만, 이러한 첨단 센서는 일부 선진국에서 독점하고 있으며, 일본과 미국, 유럽에서 기술을 선도하고 이는 실정으로 세계시장의 86%를 차지하고 있음. 그 중 미국의 센서 시장은 전체의 32%를 차지하는 실정이며, 2004년부터 2009년까지 4.7%의 성장률로 7.6억불의 수준에 이를 것으로 전망하고 있다.

특히 전자코 시스템의 시제품화는 매우 근자에 이루어지고 있으며, 미국과 프랑스, 영국, 일본을 중심으로 비교적 여러 회사가 전자코의 개발과 제작에 참여하고 있으며, 대표적인 기업으로는 Agilent Technology(USA), Alpha M.O.S. system(France), Cyrno Sciences Inc.(USA), Aroma Scan (UK), Shimadzu Co.(Japan), Aairsens Analysis GmbH(Germany) 등이 있다.

1. 일 본

일본의 경우 센서의 핵심 기술인 소재산업이 과거 50여 년 전부터 지속적인 연구로 세계적인 위치를 점유하고 있다. 화학센서의 종조국이라 할 수 있는 일본은 각종 센서의 공급원으로 전세계 센서 시장을 주도하고 있다. 이러한 일본 센서기술은 복합 재료 기술 등과 관련한 센서 재료기술 및 센서응용 기술에서 상대적 우위를 차지하고 있어 추후에도 새로운 센서들을 계속적으로 선보일 추세이다. 대표적인 센서 소자 제조회사로는 FIGARO사, FIS사, NEMOTO사, COSMO사 등에서 다양한 센서 제품군이 생산되고 있으며, 완성제품 측면에서는 FUTABA사의 「e-nose system」과 SHINYEI사에서 시판중인 「OXM-SR」 등이 대표적인 제품이다(그림 2.1). 더불어, 최근 Shimadzu사에서는 향기분석을 위하여 기존의 GC, GC/MS, 형광분석기 등과 같은 다른 분석기종과 함께 병행한 전자코 시스템 출시하여 정량적인 분석까지 가능하게 하는 사례도 발표되고 있다.



그림 2.1. 센서소자 제품군(좌, Figaro사), 「e-nose」 Hand-Held system(우, FUTABA사).

2. 미 국

미국의 경우 정부 주도하에 1991년부터 센서 기술을 핵심 기술로 선정하여 그 개발을 강력하게 추진하고 있으며, 깊은 이론적 고찰을 기반으로 국방 및 우주개발과 의학용 센서 등에 센서 기술을 집중적으로 활용하고 있다. 센서 관련 업체만 1,000여개 이상인 미국은 세계에서 가장 넓고 다양한 시장을 보유하고 있어 세계 유명 센서 업체들이 거의 미국에 지사를 두고 있는 상황이다.

대표적으로 전자코 시스템 기술을 활용하는 제품으로는 32개의 마이크로 가스센서 어레이(전자코 칩)로 구성된 Cyrano Science사의 「Cyrano 320 Portable」과 Electronic Sensor Technology사의 「4200 Portable zNOSE」 Vapor Analyzer 등이 대표적인 사례임(그림 2.2).



그림 2.2 전자코 칩(좌, Cyrano Science사), zNOSE(우, Electronic Sensor Technology사).

제 2절. 국내 전자코 시스템 및 센서(센서 어레이)기술 동향

전 세계적으로 전자코 시스템과 센서 어레이 기술에 대한 연구 및 제품의 상용화는 활발히 진행되고 일부 선진국에서 주로 이루어지고 있는 상황이며 국내에서는 고가의 전자코를 수입하여 주로 응용 및 공정개발에 적용하고 있는 상황이다. 국내의 경우 전자코 시스템 및 센서 기술에 대한 기술은 국외에 비해 상당히 저조한 상태로 일부 대학, 연구소에서의 센서재료, 센서회로 개발 등 외국기술의 역량에 부족한 수준으로 그 뒤를 따르고 있다. 1997년 LG전자기술원에서는 된장의 숙성도를 평가하기 위한 휴대용 전자코 시스템을 개발을 시도하였으나, 아쉽게도 연구는 시장성 문제로 중단되었다.

이후로 대학연구기관인 서울여대 식품공학과, 경북대학교 전자전기공학과, 전남대학교 생물산업기계공학과, 호서대학교 전자공학과 등 대학연구 수준에 그치고 있으며, 외국 상용화 제품을 도입한 식품 연구수준 및 재료응용분야에서의 연구수준에 만족하고 있는 상황이다(그림 2.3). 충남대학교 조병관 교수팀에서 돈육의 안정성 평가용 전자코 시스템을 개발을 진행하고

있으며, 4개의 반도체 센서를 적용한 휴대형 전자코 시스템에 주성분 분석(PCA)을 통하여 돈육의 변성에 따른 향미의 변화를 측정할 수 있도록 고안하였다.

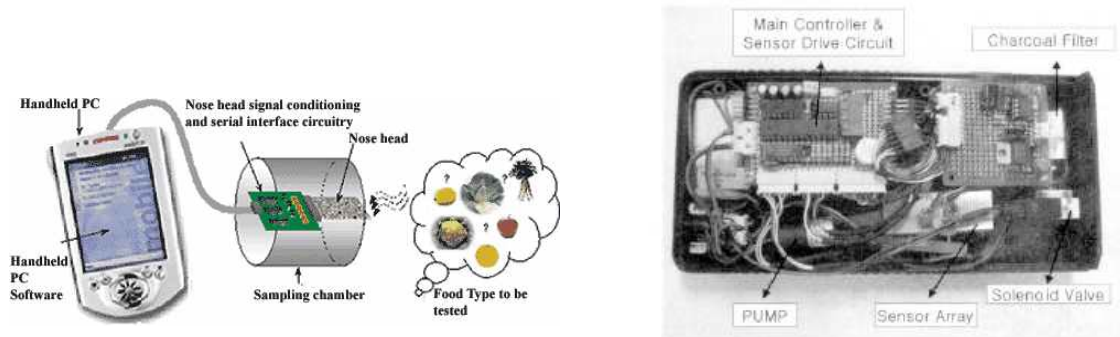


그림 2.3. 국내 대학연구기관에서 개발 중인 휴대용 전자코 시스템의 모식도

제 3절. 국내·외 전자코 활용현황

최근 전자코를 사용하여 식품의 향을 분석, 평가하는 여러 연구가 발표되고 있다. Tomlinson 등⁽³⁹⁾은 맥주의 제품별 향미를 구분하고, 호프와 맥아의 향 프로필을 분석하여 페놀함량 분석 결과와 비교하였는데 페놀함량이 높을수록 센서 전기저항의 변화가 크고 그래프의 상단에 위치하며 그룹간 구별이 명확하였다고 보고하였다. Ashima 등⁽¹⁾은 6종류의 Metal oxide sensor를 이용하여 커피향을 분석하였는데 아라비카 커피와 로스타 커피간 종류별 구분보다 원두커피와 인스턴트커피간의 구분이 더 명확했다. 이 외에도 신선한 오렌지 주스와 저온살균주스, 농축환원주스간의 향 비교, 와인 등 여러 향 분석에 전자코가 응용되고 있다⁽⁷⁾.

또한 치즈의 향기 성분을 전자코로 전자코를 활용한 결과 다양한 종류의 치즈에 대하여 전자코로 구별이 가능함을 보여주었다⁽²⁸⁾. 과실의 경우, 저장온도에 따라 영향을 받는 토마토의 향미를 분석한 결과 토마토의 저장온도나 저장기간이 동일한 시료를 분리 할 수 있었고⁽²⁹⁾, 노 등⁽³⁴⁾은 전자코를 이용해 농산물의 산지관별이 가능함을 보여주었으며, 양과 노⁽⁴³⁾는 휴대용 전자코를 사용하여 우유의 신선도 예측이 가능함을 보여주었다.

이 밖에도 전자코와 미생물검사, 관능 검사를 병행하여 육제품의 품질관리에 응용했을 때 신선한 것과 신선하지 않은 것을 분리하는 것이 가능하였고⁽¹²⁾, 다른 온도에서 Modified atmosphere 저장한 송어 필렛을 전자코로 측정해 향의 변화를 측정하였으며⁽³⁰⁾, 대표적 병원성 세균인 E. coli와 S. aureus를 전자코로 측정하여 그 데이터를 Multi-layer perceptron network로 학습시켜 각각 92%, 100%로 구별하고 세균의 성장 상태도 81%로 정확하게 예상하였다⁽¹⁴⁾.

전자코의 활용범위는 상기한 식품 외에도 화장품, 의약품, 환경분야로 다양하게 활용되고 있

으며, 공기를 좋은상태, 중간상태, 나쁜상태인 3등급으로 나누어 실내공기의 청결정도를 분류하기도 하고⁽⁴⁰⁾, 젖소의 호흡을 측정된 결과를 주성분 분석을 통해 산중독증(Ketosis)에 걸린 소와 건강한 소를 분별하는 것이 가능하여 동물 치료에 사용되기도 한다⁽¹³⁾. 이처럼 전자코는 다양한 분야에 걸쳐 활용되고 있지만 김치에서 발생하는 향미(냄새)성분을 측정하여 품질을 관리하는 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구를 통해 저장기간에 따라 변화하는 김치의 향기패턴과 이화학적 특징과의 상관관계 도출로 김치의 숙성정도를 스크리닝 함과 동시에 김치의 품질관리를 위한 기초자료를 확보하여 보다 빠르고 편리한 김치의 품질관리 방안을 제시 할 수 있을 것으로 사료된다.

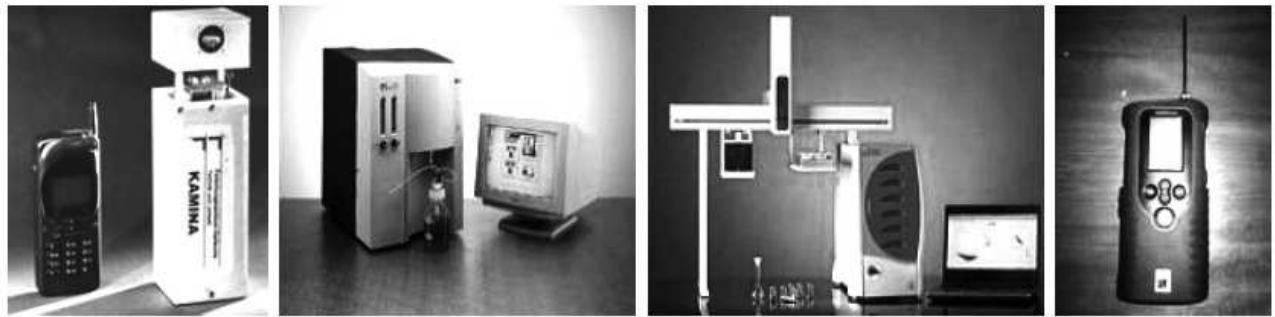


그림 2.4. 국내 · 외 전자코 제품

제 3 장. 연구개발 수행 내용

제 1절. 향미 패턴 인식이 가능한 센서어레이 모듈개발

1. 가스센서의 종류

전자코는 사람 코의 후각 세포에 해당하는 가스센서의 배열과 다차원의 배열 신호를 패턴화하여 처리하는 패턴 인식 신호 처리 기술로서 사람의 후각인지 시스템을 모방한 패턴인식 소프트웨어를 이용해 향미를 감별하는 전자처리장치이다⁽¹⁷⁾. 전자코는 headspace 안의 향에 반응하는 일련의 센서들을 통합하는 센서기술에 기초를 두고 있으며, 센서들은 시료와 상호작용을 일으켜 특징적인 반응을 보여줌으로써 비슷한 향을 가진 시료는 비슷한 패턴을 보여주고 다른 향을 가진 시료는 서로 다른 패턴을 보여준다. 즉 전자코는 시료와 반응하여 특징적 반응을 보여주는데 이 반응은 시료의 패턴을 대표할 수 있는 fingerprint라 할 수 있다⁽⁵⁾. 이러한 fingerprint는 다양한 센서들의 배열로부터 얻어진 자료를 활용하여 만들어지는데 이때 사용되는 센서는 conducting polymers(CP), metal oxide semiconductors field effect transistor, (MOFET), quartz crystal microbalance(QCM), metal oxide sensor(MOS), bulk acoustic wave, surface acoustic wave 등이 있으며, 6개, 12개, 18개 등으로 각각의 목적에 맞추어 조합, 배열되어서 각 향미 성분과 반응하게 된다^(16, 36).

본 사업에 적용하고자하는 가스센서는 사람의 후각을 모방한 전자코 기술로 상기한 바와 같이 반도체식, 접촉연소식, 전기화학식 및 광이온화 전극방식 등 측정원리에 따라 다양하게 존재한다. 다양한 물질이 혼합되어있는 김치분석을 위해 특화된 센서 1~2종을 개발하는 것은 김치의 숙성도에 따른 특정물질의 변화성분 규명이 완료된 이후에 가능한 사항으로, 김치의 성분 분석용 가스센서의 상용화가 되지 않은 현재 상황에는 적합하지 않다. 이에 본 사업에서는 다양한 종류의 센서를 접목하여 김치의 숙성도에 따른 센서 반응감도 변화와 주성분분석 틀 개발을 통하여 김치의 숙성과정에 따른 센서 반응성을 비교평가 하였다. 전자코와 관련된 여러 문헌 및 제품들을 토대로 반도체식 센서, 전기화학식 센서, 광이온화 센서를 조합하여 식품 전자코를 제작을 위한 실험을 진행하였다.

2. 5종 이상의 반도체식 센서, 3종 이상 전기화학식 센서를 통한 향미 인식 특성 규명

가. 반도체식 센서의 특성

MOS의 작동 원리는 특정 온도에서 산화물 반도체 표면에서 대기 중에 포함된 산소 O_2 가 O^- , O_2^- 의 형태로 화학 흡착되면서 전자를 반도체로부터 다시 받아서 센서 저항값이 안정된 값을 유지하다가 CO나 HC와 같은 환원성 가스가 반도체 표면 위에서 O^- , O_2^- 와 반응하여 전자를 반도체에 되돌려 주면서 저항 값이 감소하는 것을 이용한 것이다⁽³⁵⁾. MOS 센서는 70여가지가

유통 중이며 높은 감도를 나타내는 장점이 있으나 낮은 선택성을 가지며 에탄올에 민감하고 고분자 량의 물질과 반응 시 기준선으로의 회복이 늦어지고 시료에 황화합물이나 약산이 존재할 경우 이 성분이 센서에 비가역적으로 결합하여 센서에 심한 손상을 유발할 수 있다는 단점을 가진다^(2, 11).

제품에 적용된 반도체식 가스센서의 감지원리는 상기한 바와 같이 세라믹 반도체 표면에서 대상가스가 흡·탈착 됨에 따라 유도되는 현상을 이용한 것으로 가스가 없는 경우에는 표면에 부착된 히터를 통하여 대기중에서 일정온도로 가열된 센서소자의 표면은 산소를 흡착하고 있어 높은 전기전도성을 나타내며 대기중의 공기질의 변화에 따라 환원성 또는 가연성 가스에 접촉하면서 산소가 떨어지면서 전기전도도 변화를 일으켜 농도의 변화를 측정할 수 있다.

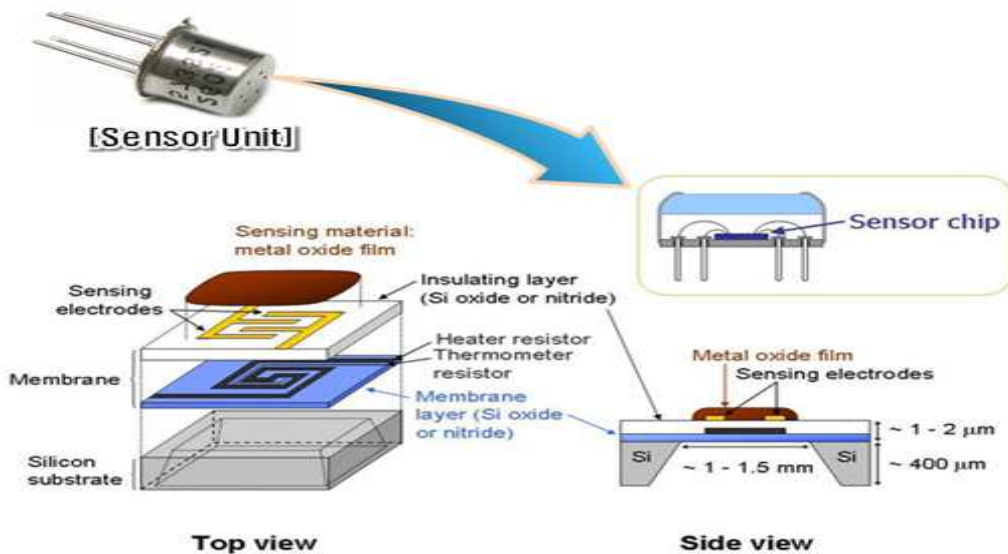


그림 3.1. 반도체식 센서

주관기관인 (주)과학기술분석센터는 2004년부터 다양한 반도체식 가스센서를 활용하여 다양한 성능평가를 진행하였고, 이의 결과물로 “가스센서 신호해석기술”을 포함한 대기중의 향미 성분을 측정/분석할 수 있는 다수의 특허기술 및 노하우를 보유하고 있다.

나. 전기화학식 센서의 특성

전기화학식 가스센서는 반도체식 가스센서 보다 선택성이 탁월하다고 알려져 있으며, 반도체식 가스센서와 혼용하여 사용할 경우 상호 보완적인 역할을 통해 정밀한 측정 및 특정성분에 대한 정량분석이 가능하게 된다. 이러한 전기화학식 가스센서는 대부분 일반적인 유독성 가스를 감지하는데 사용되고 있으며, 측정원리는 특정성분에 반응하는 전해질의 화학적 변화를 이용하여 측정하게 된다. 일반적인 전기화학식 가스센서의 구조는 측정물질에 의해 산화가 일어나는 감지전극, 감지전극의 변화를 측정하기 위해 기준이 되는 기준전극 및 감지전극에서 흐르는 전류만큼의 대응전류를 흘려줌으로써 평행을 유지시키는 대전극으로 구성되어있다.

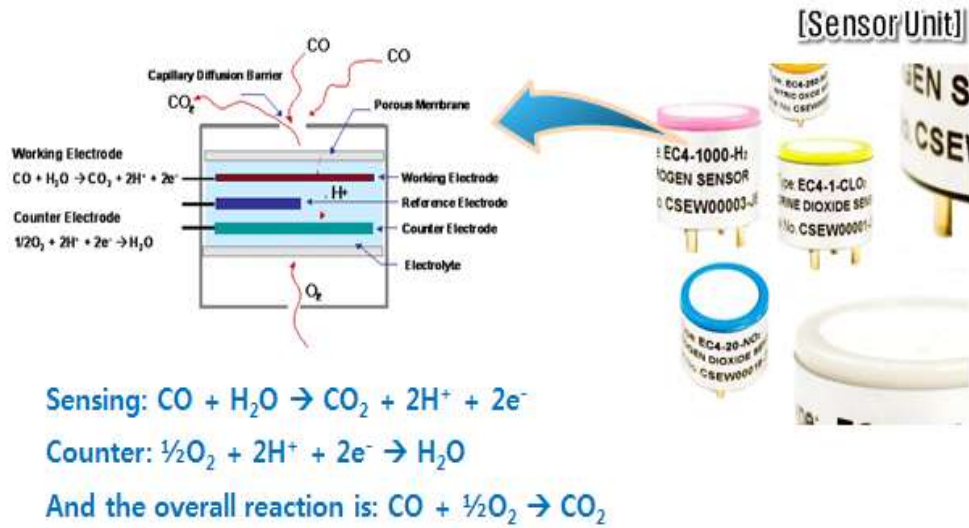


그림 3.2. 전기화학식 센서

다. 광이온화 센서

광이온화 전극식 가스센서는 가스프로마트그래프용 검출기의 하나인 광이온화 검출기를 이용한 가스센서 방식으로 휘발성 유기화합물 모니터링에 적합한 고가의 센서이며 Lamp를 이용함에 따라 다른종류의 센서보다 수명이 길며, 관리가 간편한 장점을 가지고 있어 휘발성 유기화합물 측정에 널리 이용되고 있다. 측정하고자 하는 시료 중 유기물질의 이온화 포텐셜이 조사 자외선의 에너지(eV)보다 작을 때 유기물은 전자를 방출하여 이온화되는 현상을 측정하는 방식이다. 상기한 반도체식센서, 전기화학식센서, 광이온화 센서의 특성을 표 3.1 에 요약하였다.

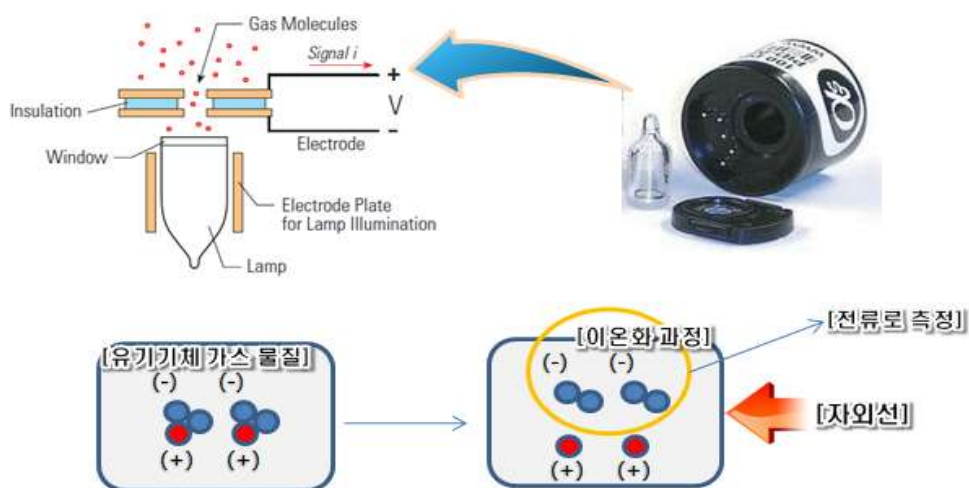


그림 3.3. 광이온화 센서

표 3.1. 검출방식에 따른 센서의 원리 및 특징

검출방식	원리	특징	대상가스
MOS 식 (금속산화물 반도체)	금속산화물에 가스가 접촉되면 전기 전도도 값이 변화하는 원리	<ul style="list-style-type: none"> 고감도, 구조회로간단 인간이 느끼는 취기를 감지 가스 선택성 부족 	LPG, LNG, 도시가스, CO, 알코올, NH ₃ , H ₂ S, VOCs, 향미 등
전기화학식	화학용제와 가스의 반응에 따라 생기는 전류, 전도율의 변화를 취하는 원리	<ul style="list-style-type: none"> 가스 선택성 높음 	O ₂ , NH ₃ , H ₂ S, 독성가스 등
PID (광이온화 방식)	자외선 조사에 의해 가스분자의 공진을 흡수 또는 산란량으로 취하는 원리	<ul style="list-style-type: none"> 특정가스에 선택적으로 반응하여 ppm단위의 정량적 분석이 가능 	방향족 탄화수소로 구성된 휘발성 기체가스

3. 센서 선정과정

가. 표준가스를 이용한 반응성 실험

표준가스를 이용하여 향미 감지센서의 반응성을 확인하기 위한방법으로 표준가스를 Mass Flow Controller를 이용하여 희석된 가스를 센서로 약 1.0L/min의 속도로 흘려보내면서 센서의 변화정도를 확인하였고, 측정결과는 측정장치의 S.D카드에 일정한 주기(5분간격)로 저장되도록 했다.

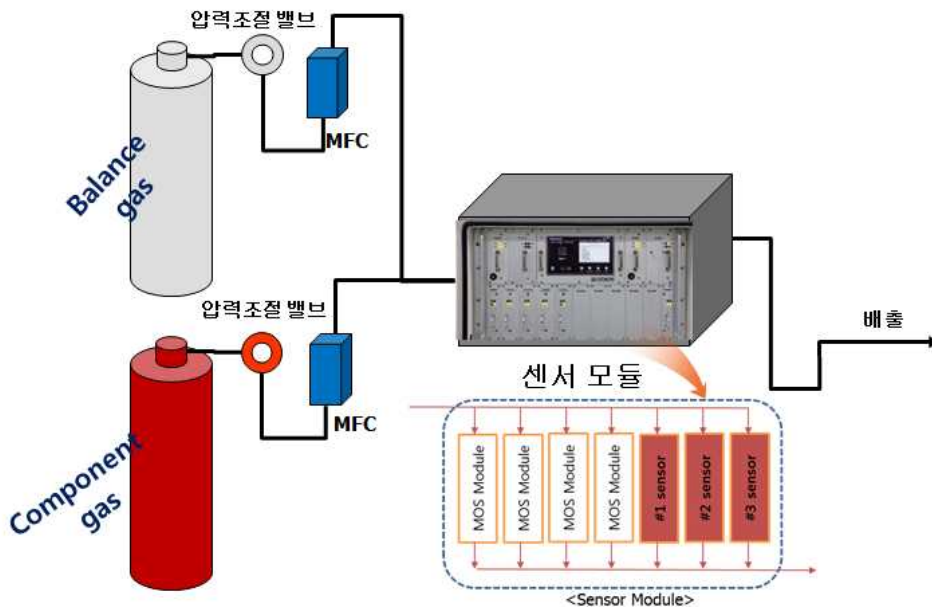


그림 3.4. 반응성실험 모식도

(1) 반도체식 가스센서

일반적으로 반도체식 가스센서는 안정성, 반복성 및 센서간의 재현성이 결여되어 경보용 이외의 정량적인 평가가 어려운 것으로 알려져 있으나, 주관기관이 보유하고 있는 특허기술을 이용하여 동일한 종류의 센서에 대한 재현성을 평가 하였다. 그림 3.5에 시료별 센서 감도 특성을 나타내었다.

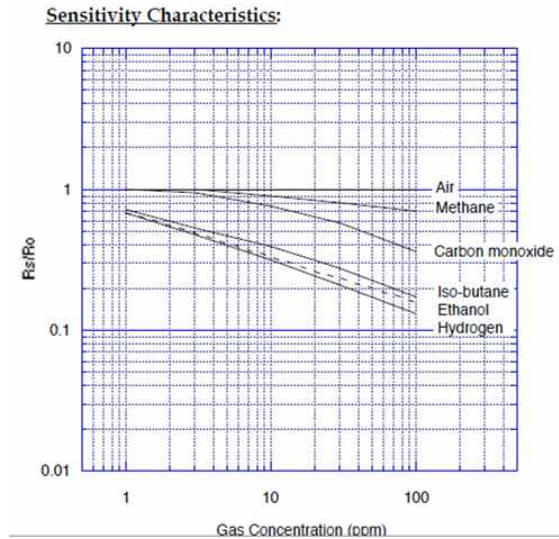


그림 3.5. 센서감도 특성

테스트에 사용된 센서는 일본 F**社 제품으로 국내외에서 다양하게 활용되고 있으나, 재현성 및 안정성 결여로 인하여 정량 평가용으로는 거의 사용이 되지 않고 일부 연구용으로 활용되고 있는 수준이나, 공기정화기 또는 가스누출 경보기 내부에 장착되어 경보 기능으로 활용되고 있다.

반도체식 가스센서에 대한 패턴인식 기법 적용 가능성을 파악하기 위하여 9종류의 각기 다른 반도체식 가스센서를 탑재하고 표준가스에 대한 반응성 차이를 확인하기 위해 3종의 가스에 대한 기초분석을 진행하였다. 표준가스 3종의 평가 결과로서 센서의 반응성을 평가하기에는 부족할 수 있으나, 반도체식 가스센서의 특성상 일정 수준이상의 반응성은 확보되어야 한다. 또한 추가적으로 검토되고 있는 다양한 종류의 센서를 통해 반응성 및 통계적 프로그램 기법을 통한 선택성 역시 확보가능하다.

테스트에 사용된 센서는 대부분 수입제품을 사용하였으며 총9종의 센서를 Test 하였다. 그 중 반응성을 잘나타내는 센서 6종을 선택하여 전자코에 적용하기로 하였다. 국내에서 반도체식 가스센서를 제조하는 업체는 1-2곳 정도에 불과하며 수명이 짧고 외국제품에 비해 반응속도, 회복속도 등의 문제로 본 과제에서는 제외하였다. 테스트결과 반응성이 확보된 반도체식 센서 6종(TGS 2600, TGS 2620, GSBT 11, TGS 816, TGS 826, TGS 823)을 선택하였다.

총 2개의 장비(6개의 동일한 종류의 센서)를 대상으로 평가를 진행하였고, 측정표준물질은 국내 향미방지법 상에 제시되어 있는 향미강도 시험인식액을 기준으로 평가를 진행한 결과 우수한 재현성 및 직선성을 보이고 있다.

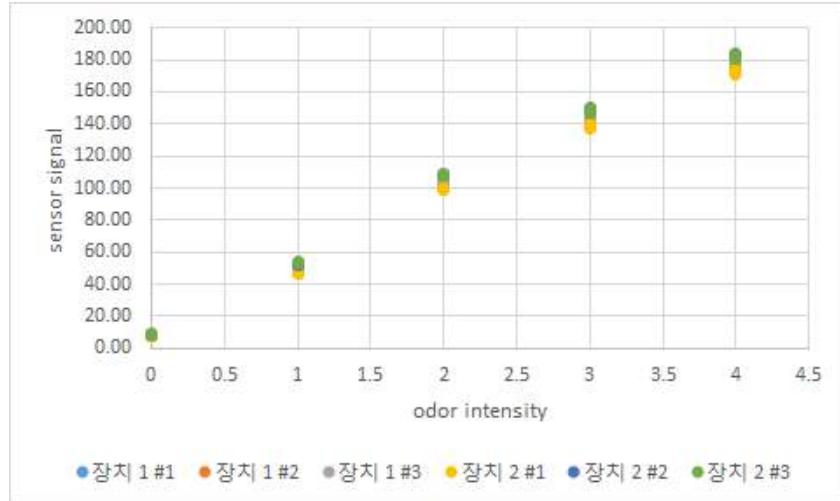


그림 3.6. 농도별 반응성실험

총 6개 센서를 대상으로 평가한 결과 각 농도별 최대 상대 표준편차가 6% 이하로 나타났으며, 동일한 농도를 3회 반복 측정된 결과 또한 우수한 결과를 나타내었다(표 3.2).

표 3.2. 반도체식 센서 농도별 측정

Odor intensity	장치 1			장치 2			통계		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	AVG	S.D	%RSD
0	8.20	7.60	8.20	8.00	8.90	8.80	8.288	0.492	6%
0	8.80	8.00	9.20	7.80	8.60	8.80	8.533	0.532	6%
0	8.30	7.40	8.10	8.00	8.80	8.70	8.217	0.512	6%
1	50.10	49.10	49.70	46.60	52.20	52.90	50.100	2.265	5%
1	50.90	49.70	49.80	46.90	52.60	53.10	50.500	2.255	4%
1	50.50	49.70	50.10	46.90	53.10	53.80	50.683	2.498	5%
2	104.40	104.30	103.50	99.60	109.00	108.40	104.867	3.456	3%
2	103.40	102.90	102.70	99.20	108.00	108.20	104.067	3.462	3%
2	102.00	101.60	102.00	99.00	108.40	108.10	103.517	3.835	4%
3	142.30	142.60	141.40	140.10	150.30	149.80	144.417	4.452	3%
3	141.00	140.90	140.70	139.00	149.50	148.80	143.317	4.582	3%
3	139.20	139.00	138.30	136.90	147.10	146.80	141.217	4.515	3%
4	176.00	176.80	174.70	174.00	184.10	183.30	178.150	4.416	2%
4	174.20	174.70	173.70	171.40	182.40	182.10	176.417	4.659	3%
4	172.60	173.00	171.50	170.80	181.20	180.60	174.950	4.678	3%

(2) 전기화학식 가스센서

테스트에 사용된 센서는 일본 N**社 제품으로 세계의 동일한 제품으로 표준가스에 대한 직선성 및 농도 정확성 평가를 진행하였다. 전기화학식 가스센서도 일부 간섭성이 있으며, 황화수소 센서의 경우 NO₂가스에 대하여 30% 정도의 간섭성을 가질 수 있다(그림 3.7).

Typical Cross-Sensitivities:

Gas	Test Gas Used (ppm)	H ₂ S Concentration Equivalent (ppm)	% Cross Sensitivity
Hydrogen Sulphide	10	10	100
Carbon monoxide	100	<3	<3%
Carbon dioxide	5000	0	0
Hydrogen	1000	-3 to +5	<0.5%
Sulphur dioxide	30	<6	<20%
Ethylene	100	-1 to +1	<1%
Chlorine	10	0	0%
Methane	5000	0	0
Nitric Oxide	10	<0.5	<5%
Nitrogen dioxide	10	<3	<30%
Ammonia	100	0	0
Ethanol	100	-4 to +2	<4%

그림 3.7. 전기화학식 센서의 간섭성

실험을 위해 표준가스의 농도는 0~1ppm까지는 0.2ppm 단위로 증가시키고 1ppm~5ppm까지는 1ppm 단위로 측정을 진행하였다. 측정 전에 각 센서들은 표준가스에 의해 calibration 하였으며 농도-농도의 평가결과 상대표준편차 2% 이내의 매우 우수한 결과를 확인하였다(표 3.3).

표 3.3. 농도에 따른 전기화학센서 반응성 시험

Conc.	H ₂ S #1	H ₂ S #2	H ₂ S #3	AVG.	S.D.	%RSD
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0%
0.214	0.213	0.207	0.207	0.209	0.004	2%
0.429	0.444	0.436	0.430	0.436	0.007	2%
0.643	0.674	0.667	0.664	0.669	0.005	1%
0.858	0.889	0.890	0.890	0.890	0.000	0%
1.072	1.099	1.099	1.102	1.100	0.002	0%
1.072	1.080	1.079	1.082	1.080	0.001	0%
2.144	2.114	2.134	2.142	2.130	0.015	1%
3.216	3.166	3.204	3.219	3.196	0.027	1%
4.288	4.274	4.327	4.344	4.315	0.037	1%
5.360	5.395	5.323	5.297	5.338	0.051	1%

전기화학식 센서의 테스트 결과 NH₃ 3E 100, NE-H₂S-50, Alc/M-100로 선정하였으며, 김치 숙성과 연관성이 깊은 황화합물 센서의 반응성 확보로 인하여 숙성과정에 따른 차이를 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

(3) 광이온화 전극식센서

휘발성 유기화합물에 높은 반응성을 보이는 광이온화 전극식센서는 영국 M**社의 제품으로 10.6eV Lamp를 사용하고 있다. 광이온화 전극식센서는 이소부틸렌 가스를 표준가스로 사용하였고, 표준가스의 농도는 0~1ppm까지는 0.2ppm 단위로 증가시키고 1ppm~5ppm까지는 1ppm 단위로 측정을 진행하였고, 측정이전에 각 센서들은 표준가스에 의해 calibration 된 것으로 농도-농도의 평가결과 상대표준편차 4% 이내의 매우 우수한 결과를 확인하였다(표 3.4).

표 3.4. 농도에 따른 광이온화센서 반응성 시험

Conc.	VOC #1	VOC #2	VOC #3	AVG.	S.D.	%RSD
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0%
0.207	0.204	0.198	0.197	0.199	0.004	2%
0.414	0.401	0.397	0.388	0.395	0.006	2%
0.622	0.613	0.613	0.632	0.616	0.006	1%
0.829	0.832	0.829	0.859	0.840	0.016	2%
1.036	1.043	1.046	1.083	1.057	0.022	2%
1.036	1.021	1.046	1.104	1.057	0.043	4%
2.072	2.131	2.151	2.216	2.166	0.044	2%
3.108	3.130	3.132	3.124	3.129	0.004	0%
4.144	4.145	4.138	4.118	4.134	0.014	0%
5.180	5.145	5.136	5.101	5.127	0.023	0%

광이온화 전극식센서는 5초이내의 매우 빠른 응답특성을 가지고 있으며 5년 이상의 Lamp 수명을 가지고 있으며 특수한 가스의 반응성을 확보하고자 한다면 lamp의 변경만으로도 충분한 효과를 볼 수 있는 장점을 가지고 있다. 광이온화 센서로는 PNZPP 6018002 1종의 센서를 선택하였으며 전자코에 적용된 반도체식, 전기화학식, 광이온화 전극식센서를 표 3.5를 통해 요약하였다.

표 3.5. 전자코(Sensor type)에 적용한 센서

종류	센서 코드	센서명	측정항목	측정범위
반도체식	M01	TGS 2600	H ₂ , 에탄올, 이소부탄, CO, CH ₄	1-30ppm (H ₂ base)
	M02	TGS 2620 Ø 9.2×7.8mm(約1.2g)	알코올, 유기용제	50-5,000ppm
	M03	GSBT11	VOCs(톨루엔류)	1-100ppm
	M04	TGS 816 Ø 19.5×16.5mm(約7.7g)	메탄, 프로판, 부탄	500-10,000ppm
	M05	TGS 826 Ø 19.5×16.5mm(約7.7g)	NH ₃	30-300ppm
	M06	TGS 823 Ø 19.5×16.5mm(約7.7g)	알코올, 유기용제	50-5,000ppm
전기화학식	E01	NH ₃ 3E 100	NH ₃	0-100ppm
	E02	NE-H ₂ S-50	H ₂ S	0-50ppm
	E14	Alc/M-100	알코올	0-100ppm
광이온화	P01	PNZPP 6018002	VOCs	0-20ppm (isobutylene base)

4. 개별 센서들의 측정 메커니즘에 따른 모듈화 개발 (10*10*5 cm)

가. Manifold 설계 및 제작

(1) 센서 Manifold 설계

센서 Manifold는 가스센서가 가스성분과 반응하는 micro-chamber의 역할을 하는 몰드를 의미한다. 그림 3.8에 나타난 바와 같이 일반적인 가스센서가 on-board 형태로 구성되어 있으면 주위의 전자회로, 부품 등에서 발생하는 다양한 가스성분에 의해 센서가 영향을 받을 수 있으므로 센서와 전자회로 PCB를 분리하기 위한 역할을 수행하였다. 센서 manifold는 센서 전극 표면에 효율적으로 기체 시료가 접촉할 수 있는 구조로 설계하였으며, 그림 3.9에 나타난 바와 같이 시료 가스의 흐름 방향이 센서 표면에 대하여 직선으로 흐르는 경우와 직각으로 흐르는 경우를 비교한 결과 직각 흐름의 경우 감도가 2배 이상 향상하는 결과를 나타냈다. 이에 센서 Manifold의 설계 변수를 확정하고 센서 manifold의 내부는 가스가 이동할 수 있는 유입/유출구, 가스를 Detect하기 위한 센서소자 반응부로 구성하였다(그림 3.10).



그림 3.8. 일반적인 On-board 형의 가스센서

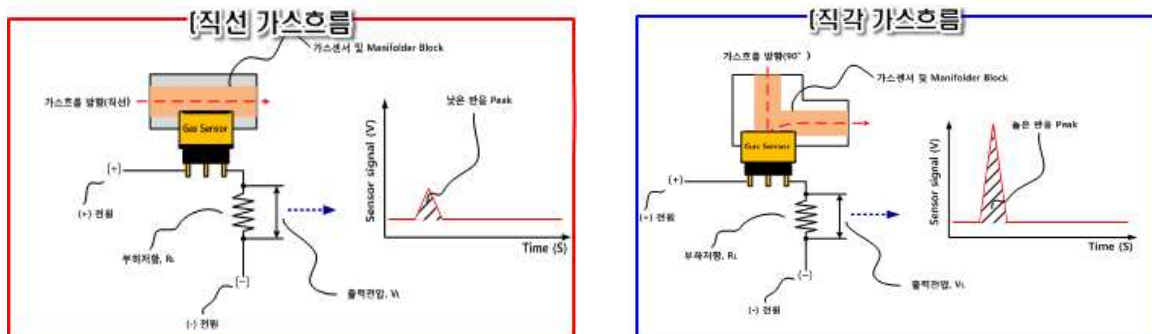


그림 3.9. (좌측) 센서 표면과 평행한 시료 흐름을 갖는 경우
(우측) 센서 표면과 직교하는 시료 흐름을 갖는 경우

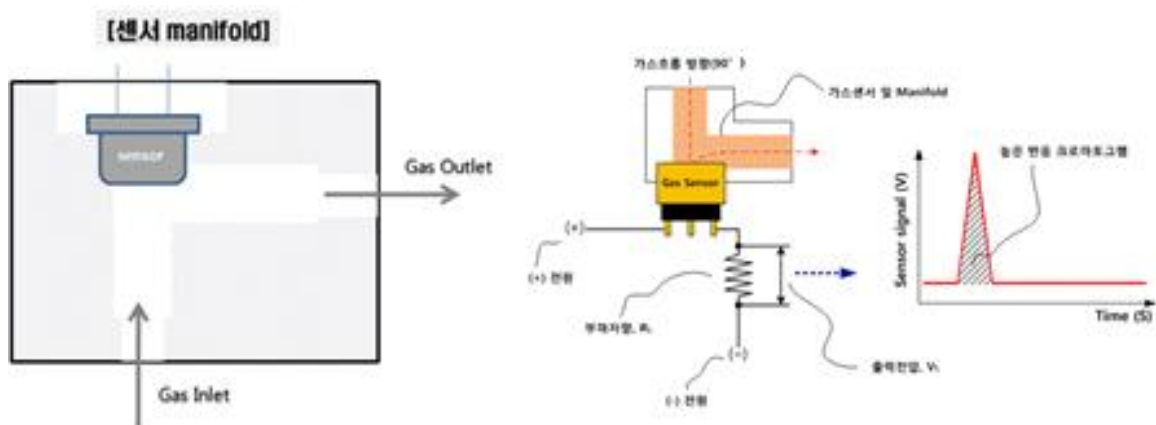


그림 3.10. 센서 Manifold 설계 개념도

(2) 센서 Manifold 제작

센서 manifold는 가공이 용이한 알루미늄 재질의 몰드를 사용하였으며 센서는 시료의 흐름과 직각을 이루도록 설계되어 센서 manifold가 본체에 끼워지면서 자동으로 유로가 형성되도록 구성하였다. 구성은 센서 고정부, 가스유입부, 가스유출구로 이루어졌으며 개별 센서의 외형에 따라 별도로 제작하고, 센서 고정부를 통해서 유입된 가스의 leak방지를 위해 실리콘 고무 재질의 O링으로 접촉면을 보강하였다(그림 3.11).

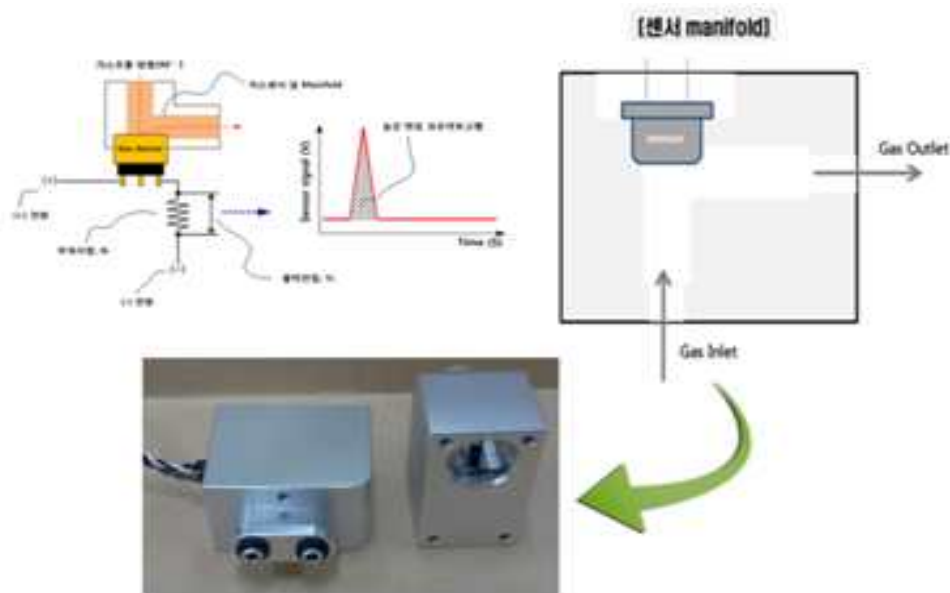


그림 3.11. 가공된 센서 manifold 이미지

나. 도시락형태의 센서모듈 제작

(1) 센서모듈 제어용 PCB 제작

(가) 센서모듈 제어용 PCB설계

센서 모듈의 제어 및 구동을 위한 부분을 가스센서 제어부, 데이터 처리/수집/전송부, 자가진단 기능의 세부분으로 나누어 설계를 하였다. 먼저 가스센서 제어부는 센서 전극 및 히터의 전원을 관리하고, 출력신호 수집하도록 설계하였다. 데이터 처리/수집/전송부는 센서 출력신호 해석로직에 의한 결과를 산출하고, 통합컨트롤 모듈에 데이터를 전송할 수 있도록 구성하였으며, 마지막으로 전원, 센서, 필터, 유량 등을 진단하는 자가진단 기능을 구현할 수 있도록 설계하였다.

(나) 센서모듈 제어용 PCB제작

센서모듈 제어를 위한 PCB는 그림 12와 같이 보드위에 Manifold가 on-Board 형태로 고정될 수 있도록 설계하였다.

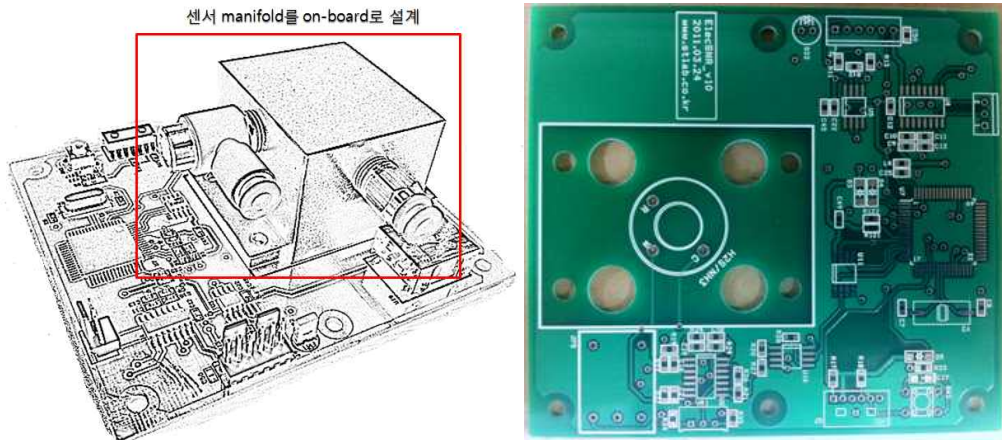


그림 3.12. On-board형태로 센서 manifold를 PCB에 고정(제작 예제)

(2) 센서모듈 시제품 제작

앞서 언급한 그림 3.12의 센서 모듈 개념도를 바탕으로 착·탈식의 시제품을 제작하였다. 센서모듈 외형케이스는 블록형으로 착·탈식이 가능하도록 하였으며, 외형케이스와 센서, Manifold PCB, 배관등을 고정하여 센서모듈의 시제품을 제작하였다(그림 3.13).



그림 3.13. 센서모듈 시제품 제작의 형태 모형(예제).

다. 센서 모듈 시제품 제작과정

상기한 개별 센서들의 측정 메카니즘에 따른 모듈화 개발과정을 그림 3.14를 통해 요약하였다.

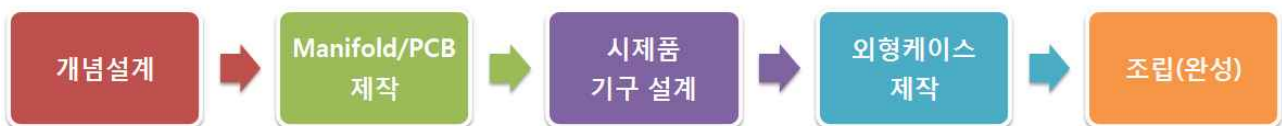


그림 3.14. 센서 모듈화 개발과정 흐름도

먼저 첫 번째 단계로 시제품의 기능/사양 범위 등을 확정하고 외형케이스의 크기와 재질 및 기타 데이터 전송 방식등을 고려한 개념설계를 실시하였다. 두 번째로는 알루미늄 재질의 센서 Manifold를 제작하고 전원/센서/데이터처리/자가진단기능을 갖춘 PCB를 설계 하였으며, 세 번째로 센서/Manifold/PCB 등의 위치설계 및 가스 유입·유출구의 위치, 기타 기구등을 고려한 시제품 기구설계를 진행하였다. 네 번째로는 Working Mock-up 제작 및 외주제작을 하여 외형 케이스를 제작한 후 마지막으로 완성된 모든 구성품을 Mock-up 케이스에 장착하여 작동 및 기능의 구현을 평가하고 센서 모듈 구동을 위한 펌웨어를 개발하였다.

5. 센서 교체가 용이한 Plug & Play 기능 지원

센서 교체가 간편하고 사용자가 이용하기 편리한 제품의 제작을 위해 Plug & Play 기능을 도입하게 되었다. Plug & Play란 주변기기가 부착되면 시스템이 자동으로 해당 기기를 인식하여 동작하는 자동환경설정 기능으로 사용자가 장치에 맞는 드라이버들을 설치할 필요가 없다는 장점이 있다.

당사에서 적용한 Plug & Play 기능을 그림 3.15를 통해 요약하였다. 가스센서, 유량센서 LCD 등의 입·출력 단자들의 신호를 처리하는 MCU(센서모듈)와 취합된 데이터를 수집하여 작동시키는 통합모듈사이에 Plug & Play 기능을 도입함으로써 측정결과 및 자가진단 정보를 유·무선 통신을 이용하여 사용자가 관리하기 편리하도록 구성하였다.



그림 3.15. Plug & Play 기능구현을 위한 PCB 설계/제작 블록도.

6. 1 OU 이하의 청정 공기 공급이 가능한 센서 세척 및 컨디셔닝 방안 강구

가. Lat test용 센서소자 성능평가 장치 제작

(1) 반도체식 회로설계

(가) 전원설계

일반적인 반도체식 가스 센서는 히터를 포함하고 있으나 인가되는 전압은 2.4V~5.0V 수준으로 되어있으므로, 별도의 히터전원과 센서 전원을 별도로 구성하였다. 센서의 히터전원은 센서별로 Dataset의 내용을 참고하여 적용할 수 있도록 가변 Regulator를 회로에 구성하였으며 LM1117-ADJ소자를 사용하고, 가변저항을 조정하여 다음 그림 3.16에 나타낸 바와 같이 원하는 전압을 얻을 수 있도록 구성하였다.

전원 구성은 5V의 전원이 인식되면 12V의 전원을 연결하여 Heater 전원을 만들 수 있도록 설정하였으며 히터 전원은 12V의 입력을 받아 가변적으로(1.5V~10V) 전압을 출력하도록 하였다. 또한 Regulator를 사용하여 12V의 전원을 받아 고정적으로 5V전압을 출력하여 디지털 회로전원에 인가하도록 제작하였다.

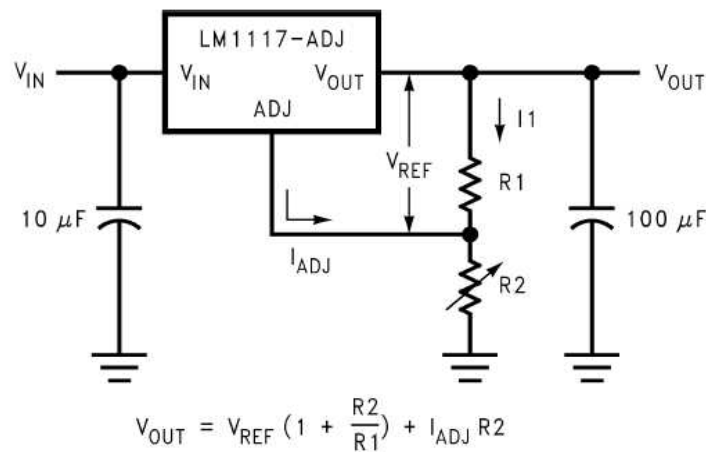


그림 3.16. 가변전압조정 회로

(나) 반도체식 Analog 회로 및 신호 감지부 설계

기본회로를 바탕으로 신호 감지부 후단에 센서별로 신호를 증폭하기 위해 증폭회로를 추가함으로써 센서의 감도와 AD의 분해능을 높여 미소전류의 변화까지도 측정이 가능하도록 하고 ppb 수준까지 검출되도록 설계하였다. 회로 구성과 더불어 당사가 보유하고 있는 가스센서 신호해석 기술이 포함된 프로그램을 내장함으로써 보다 안정적인 출력값을 나타낼 수 있다. 그림 3.17에 반도체식 센서의 회로도면을 나타내었다.

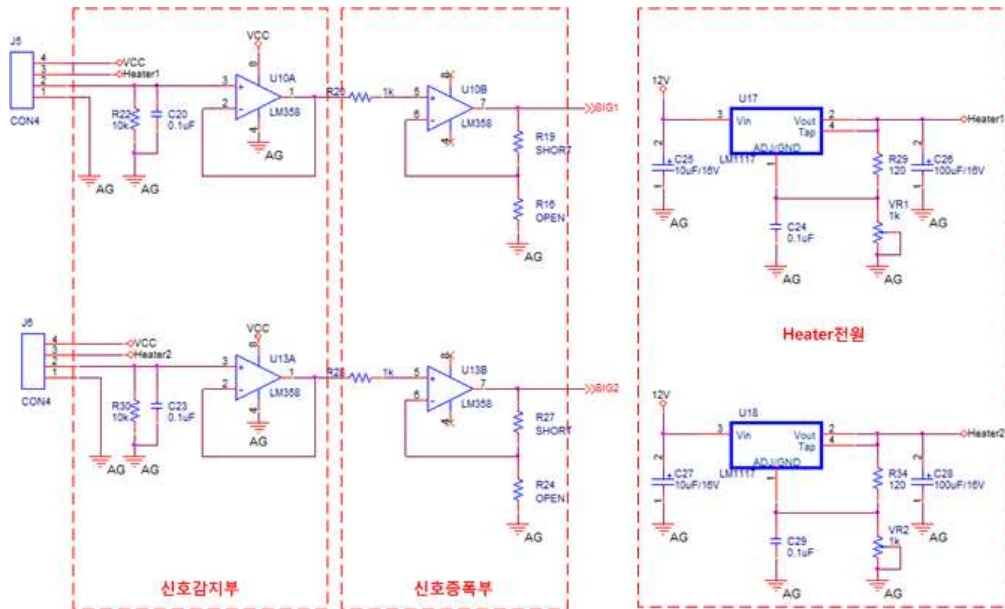


그림 3.17. 반도체식 센서 Analog회로도면

일반적인 반응량의 계산은 식(3-1)의 전압분배법칙에 의해 표현될 수 있는 매우 간단한 구조로 설계하였다. 히터 전원은 반도체식 센서마다 다르며 회로전원은 5V를 인가하였고 반도체 센서의 내부 구성도는 그림 3.18에 요약하였다.

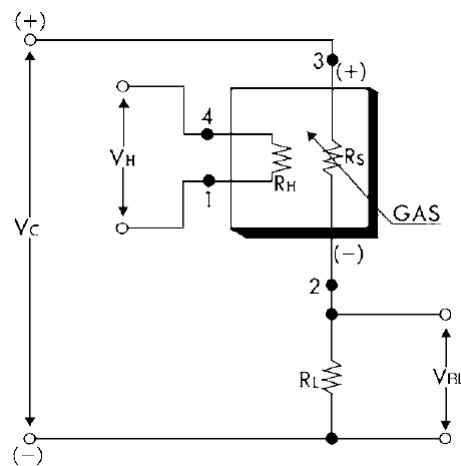


그림 3.18. 반도체식 센서의 내부구성도

반도체 표면에 향미 또는 대기오염원의 분자물질들이 흡착되면 R_s 의 전기 저항값이 바뀌고 전압분배법칙에 의해 식(3-1)과같이 전압이 출력된다.

$$V_{R_L} = \frac{R_L}{R_S + R_L} \times V_C [V] \dots\dots\dots (식3-1)$$

여기서; R_L = 부하저항, R_S = 센싱저항, V_C = 회로전원

(2) 전기화학식 센서 제어 모듈 설계

전기화학식 가스센서는 전극과 전해액으로 채워진 셀에 의해 가스를 검지하는 형식의 가스 센서로 작업전극(Working Electrode)과 기준전극(Reference Electrode), 상대전극(Counter Electrode)로 구성돼 있으며 기본회로는 그림 3.19와 같다.

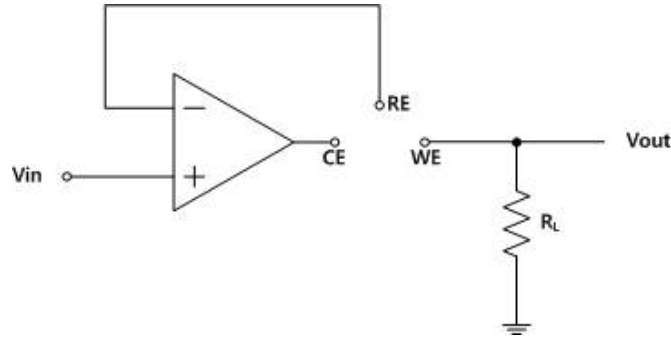


그림 3.19. 전기화학식 센서의 기본 측정 회로도

반도체식 가스센서와 달리 입력에 V_{in} 을 걸면 연산증폭기의 반전 입력단자와 비반전 입력단자가 가상단락(Imaginary short)성질로 등전위가 되기 위해 카운터 전극과 기준전극에 전류가 흐르게 된다. 이 전위가 작업전극의 전위차를 유발시켜 발생된 전위차를 측정하는 원리이며, 측정항목, 제조사 별로 연산증폭 및 입력저항을 달리 설정하여야 한다.

(가) 센서검출회로

센서는 nA 수준의 미소전류를 출력하기 때문에 최대한 전류의 손실없이 변화를 측정할 수 있어야 하며, 전류 손실을 방지하기 위해 입력전류의 소모가 적은 Op-amp의 선정도 매우 중요한 사항이다. 본 연구에서는 20[fA]의만 소모되는 Op-amp를 선정하여 사용하였다. Op-amp (연산증폭기)의 전원은 Dual Supply 전원을 사용하였으며, 센서마다 증폭비를 달리하여 측정하도록 구성하였다.

(나) 1차 LPF회로

이 회로는 LPF(Low Pass Filter)로서, 15.9Hz 이상의 주파수를 차단(Cutoff) 하므로 상용주파수 노이즈(60Hz의 성분의 노이즈)를 제거하도록 구성하였다(식 3-2).

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{1}{2 \times \pi \times 100 \times 10^3 \times 0.1 \times 10^{-6}} = 15.9 [Hz] \quad \dots(\text{식}3-2)$$

(다) Offset 조정회로 및 부호 반전기

전기화학식 가스센서 자체의 Drift 영향을 최소화 하고, Base 전압을 조정하여 출고시 동일한 Offset을 갖도록 Offset 조정회로를 추가 구성하였다. 또한 부호를 반전하여 ADC에서 읽을 수 있는 전압 입력범위(0~5V)로 변환할 수 있는 부호 반전기를 적용하였다. 그림 3.20에 Zero Bias로 상대전극에 0전위를 걸어주어 동작하게 하는 회로도들 요약하였다.

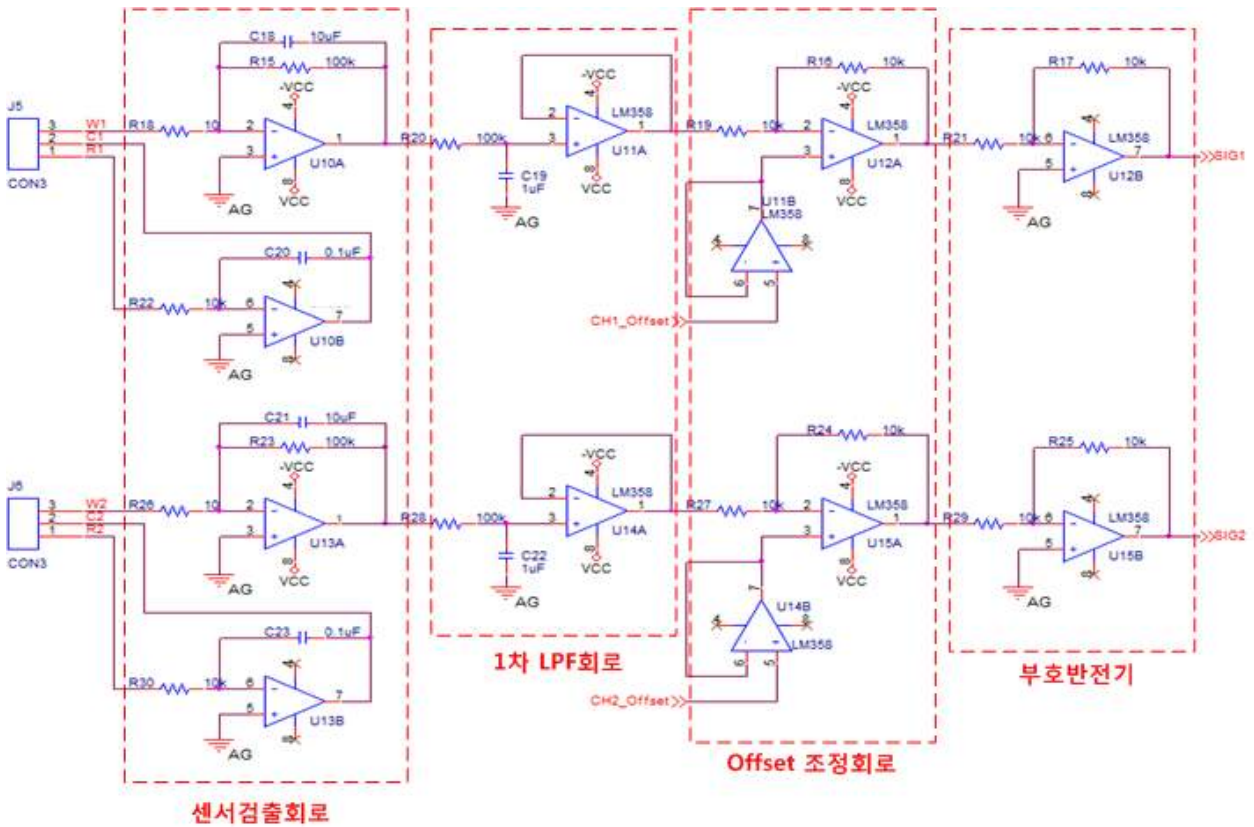


그림 3.20. 2CH -전기화학식 Analog 회로도

(3) 광이온화 전극식 센서 모듈 설계

광이온화 전극센서의 경우 센서내부에 Regulator가 있고, 5.1V 보호용 제너다이오드를 탑재하고 있어 전원만 인가되면 신호가 출력될 수 있도록 간편하게 설계되어 있으나, 요구전원의 입력만으로는 상용주파수의 영향 및 출력신호의 변화량을 실시간으로 측정/취득하는데 어려움이 있다. 본 연구에서는 차동입력회로, 반전증폭회로, 1차 LPF회로, DC-DC Converter, Lamp 전원제어등으로 회로를 구성하였으며 Analog회로 구성도를 그림 3.21에 나타내었다.

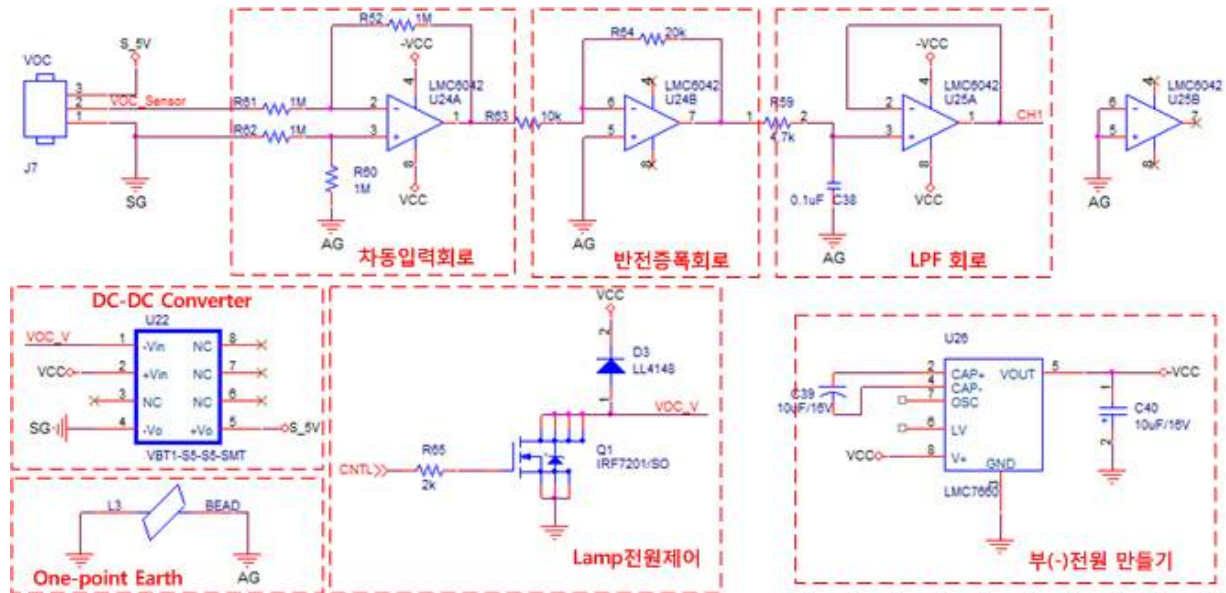


그림 3.21. 광이온화 전극식 Analog 회로.

(가) 차동입력회로

광원부에 인가되는 전압을 안정적으로 공급하기 위해 두 개의 입력단자와 한 개의 출력단자를 가지는 차동입력회로는 두 입력신호의 차(difference)를 출력하거나 증폭하는 기능을 가지며, 일반적으로 접지가 다른 회로에 적용을 수행한다. PID센서에는 Lamp 전압을 인가하므로 Lamp접지와 시스템 접지를 달리하기 위해 차동 입력회로를 구성하였다.

(나) 반전 증폭회로 및 LPF회로

분해능 향상을 위해 입력전압을 증폭하여 ADC의 분해능을 향상 시키는 반전증폭회로와 상용주파수의 영향을 최소화하기 위한 노이즈 필터(LPFF회로)등을 구성하여 측정시에 안정성을 확보할 수 있도록 설계하였다.

(다) DC-DC Converter 및 Lamp전원제어

센서의 전원과 시스템의 전원을 분리하여 5V를 입력할 수 있도록 DC-DC Converter를 적용하였으며 Lamp 전원을 제어하여 광이온화 전극식 센서 내부에 있는 Lamp에 외부적으로 전원을 입력하도록 구성하였다. 광이온화 전극식 센서의 내부 회로도도 그림 3.22에 제시하였다.

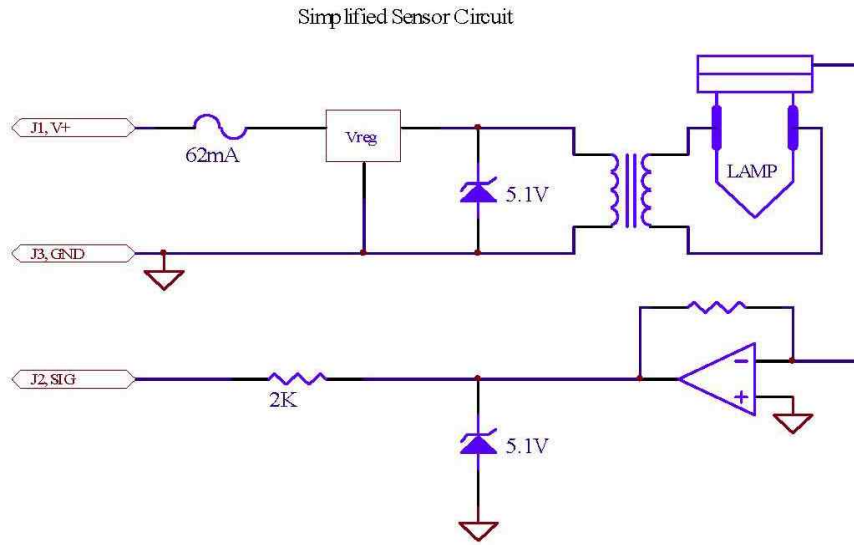


그림 3.22. 광이온화식 센서의 내부 회로도.

나. 공기유동해석

(주)과학기술분석센터에서 보유하고 있는 기술에 대한 안정성 확보 및 전자코 개발을 위한 최적설계 방안을 마련하기 위하여 반도체식 가스센서에 최적화된 시스템 구성을 전반적으로 재배치하고 전기화학식 및 광이온화 센서의 분해능 향상을 위한 설계 변경을 진행하였다. 측정결과에 영향을 미칠 수 있는 압력변화, 온도변화 및 센서와 접촉할 때의 선속 등을 검토하여 필요시 설계보완을 하고자 하였다.

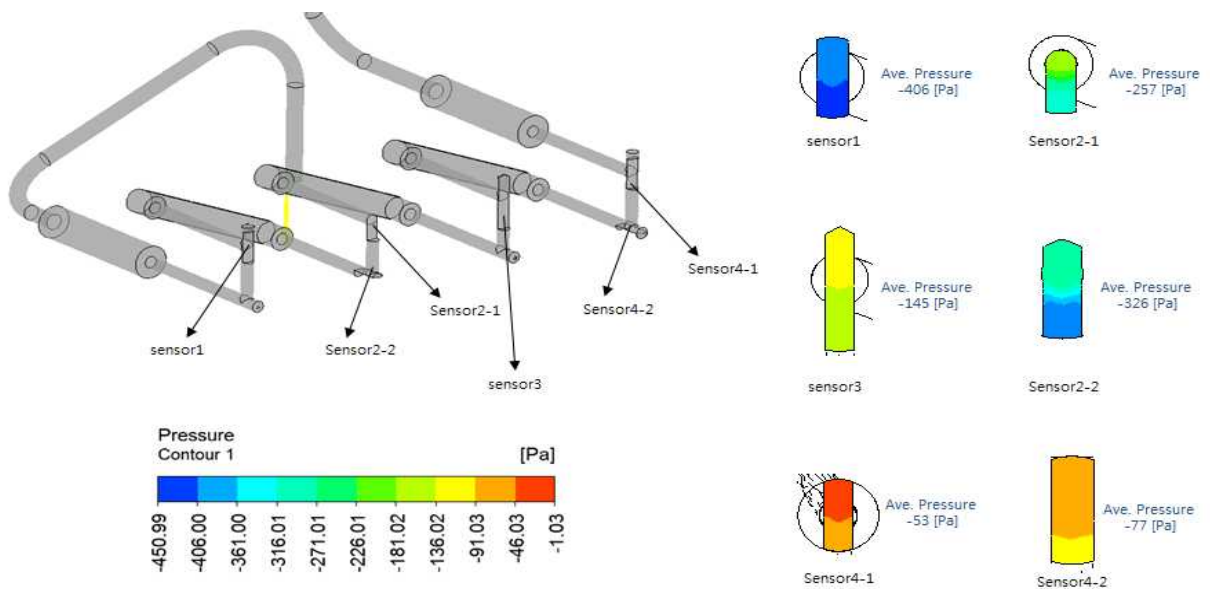


그림 3.23. 센서 위치별 압력분포

센서에 접촉되는 순간 압력변화를 측정한 결과 그림 3.24에 나타난 바와 같이 최대 500Pa

정도의 압력 강하가 발생하였으나, 1기압 105Pa에 비하여 0.5% 이내 수준에 도달하므로 압력 강하에 의한 밀도 변화는 무시할 수 있을것으로 예상된다. 하지만 센서와 접촉되는 순간 선속이 6.2m/s ~ 9.21m/s로 확인되어 흡입펌프 유량을 낮게 조절하였다.

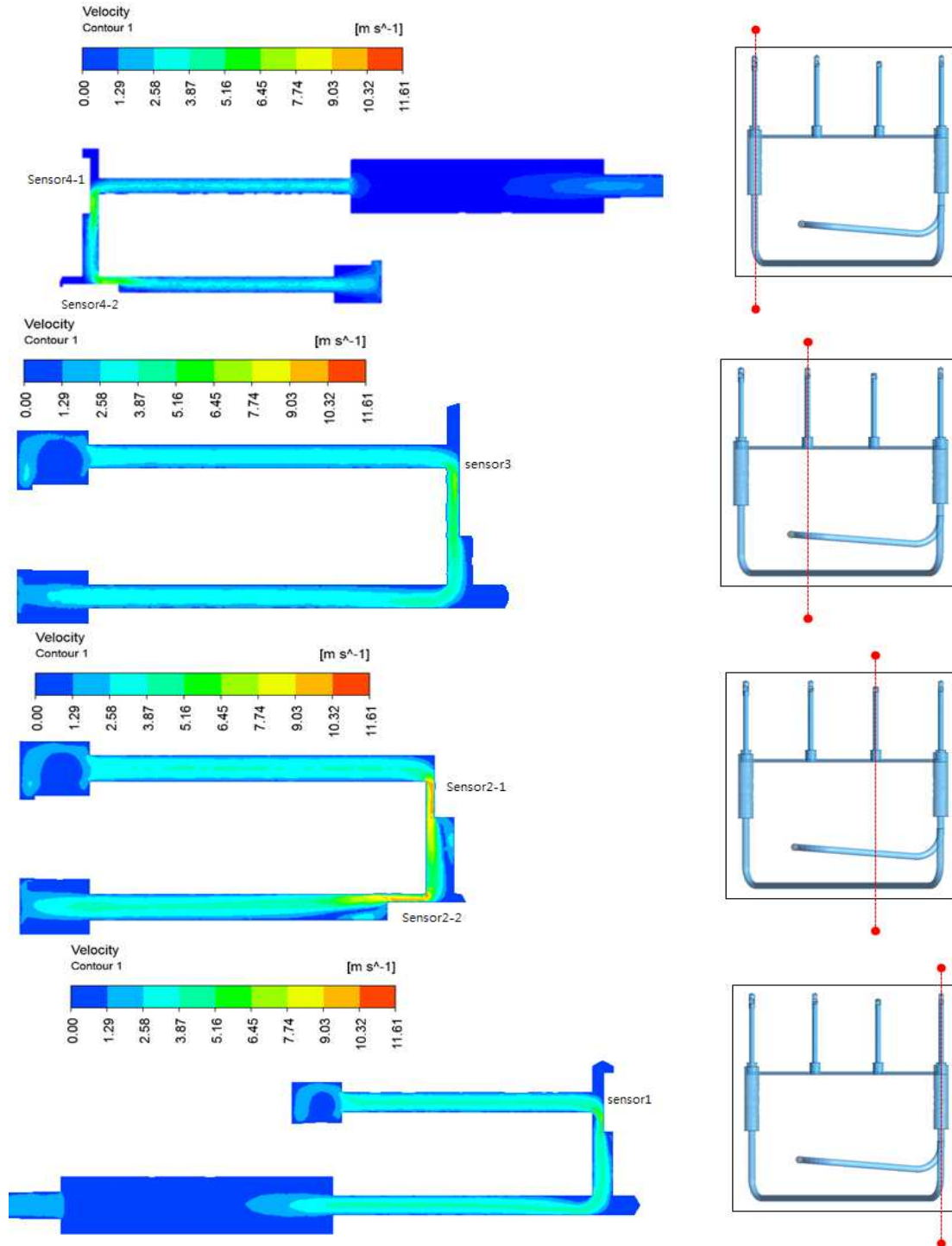


그림 3.24. 유동단면에서의 유동특징

다. 센서 신호해석기술소개

(주)과학기술분석센타는 센서 신호해석 기술과 관련한 2종의 특허(10-0831589, 10-1131958)를 보유함으로써 센서 신호해석 기술력을 확보하였다. 이번 파트에서는 가스센서의 출력 특성 추출방법과 이를 이용한 가스 농도측정 장치 및 그 방법(특허등록 10-0831589)에 명시된 센서 신호해석기술을 소개하도록 하겠다.

센서 신호해석 기술은 가스센서의 출력특성 중에서 최대 출력전압 변동률을 나타내는 최대 전압변동률을 측정하여 가스센서의 출력특성을 명확하게 추출하는 가스센서의 출력 특성 추출방법과, 가스센서의 출력전압 변동률을 산출하고, 산출된 출력전압 변동률 중에서 색출된 최대 전압변동률로부터 가스농도를 산출하여 그 결과값을 출력하는 가스농도 측정장치 및 그 방법으로 구성되어 있다.

(1) 가스센서의 출력 특성 추출방법

그림 3.25에 가스센서의 출력특성을 추출하기 위한 가스센서의 출력 특성데이터 측정시스템의 구성도를 나타내었다. 가스센서의 출력 특성데이터 측정시스템은 가스를 감지하기 위해서 가스를 담아두는 가스챔버와 가스챔버에 가스를 주입하는 가스주입장치, 가스챔버에 설치되는 다수의 가스센서를 포함한 가스센서부(10), 가스 센서들에서 인출되어 외부로 연결되는 센서연결도선(20)과 이를 통해 전달되는 가스센서의 신호를 해독 및 산출하여 가스센서의 특성데이터를 측정하는 가스센서 특성데이터 측정장치(100)으로 구성되어 있다.

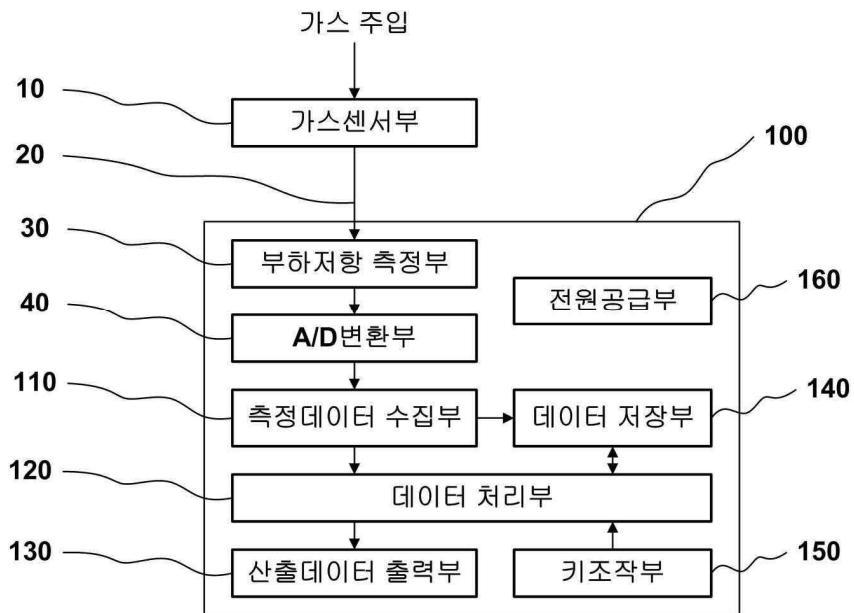


그림 3.25. 가스센서의 출력특성데이터 측정 시스템

가스센서 특성데이터 측정장치(100)는 부하저항 측정부, A/D변환부, 측정데이터 수집부, 데이터 처리부, 산출데이터 출력부, 키조작부, 데이터 저장부, 전원공급부의 8종의 part로 구성되어 있다.

먼저, 부하저항 측정부(30)에서는 센서연결도선(20)을 통하여 가스센서들 내부저항(R_s)에 직렬로 연결되는 부하저항을 구비하고, 부하저항 양단의 출력전압을 측정하며, A/D 변환부(40)에서 측정된 아날로그 출력전압 신호를 샘플링하여 디지털 출력전압 데이터로 변환한다. 변환된 출력전압데이터는 측정데이터 수집부(110)에서 가스가 주입되는 주기 동안 수집되며, 데이터 처리부(120)에서 출력전압 변동률을 산출하고, 그 중 최대값인 최대전압변동률을 색출하여 주입된 가스 농도와 가스센서 내부저항의 상관 관계로 형성되는 출력관계식을 완성하기 위한 특성상수(a, b, d)를 획득한다.

산출데이터 출력부(130)에서는 출력전압 데이터와 출력전압 변동률과 최대전압변동률과 특성상수(a, b, d) 등을 출력하고, 키조작부(150)에서 부하저항의 지정과 출력관계식의 특성상수(a, b, d)를 획득하는 과정에서 제어 입력신호를 입력하며, 출력전압 데이터와 부하저항과 특성상수(a, b, d)는 데이터 저장부(140)에 저장된다. 전원공급부(160)는 특성데이터 측정장치(100)의 전원을 공급한다.

그림 3.26에 가스센서 내부저항과 출력전압의 상관관계를 도시하기 위한 전기회로의 간략 구성도를 나타내었다. 전원공급부의 +전원(1) 및 -전원(2)에는 가스센서부의 가스챔버(12)에 설치되는 가스센서(11)와 부하저항 측정부(30)에 설치되는 부하저항(R_L , 31)이 직렬로 연결되고, 부하저항 측정부에서 부하저항(R_L , 31) 양단의 출력전압(V_L , 32)이 측정되어 A/D변환부로 전달된다. 가스센서(11)는, 가스가 주입되기 전의 저항값인 고유의 내부저항값(R_s)을 갖는다.

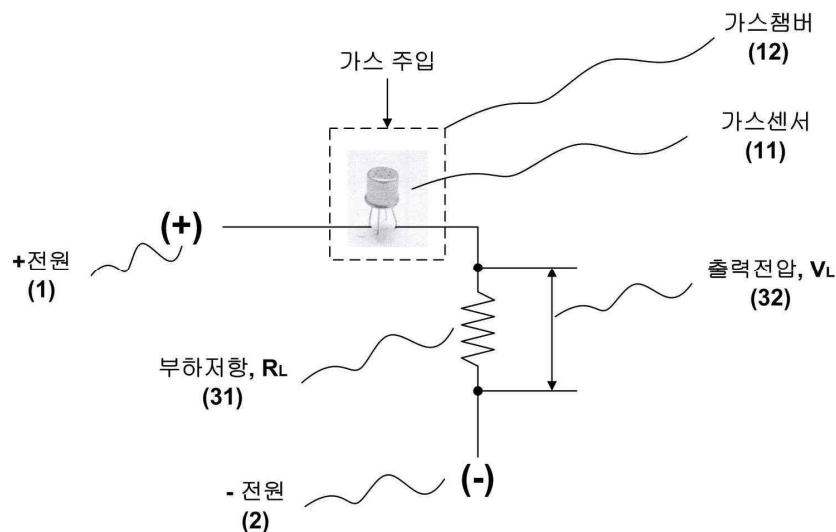


그림 3.26. 전기회로의 간략 구성도

식 3-3에 데이터 처리부(120)에서 작용되는 가스센서의 특성관계식을 나타내었다. 특성상수 (a, b, d)는, 측정되어 알고 있는 가스센서 내부저항값(R_S)과 표준가스로서 그 농도를 알고 있는 가스농도(C)를 입력신호로 하고, 출력전압(V_L) 데이터에서 산출 및 색출되는 최대전압변동률(S)을 출력신호로 하여 결정된다. 따라서, 다수의 가스센서 내부저항값(R_S) 데이터와, 각각의 가스센서 내부저항값(R_S)에 대응하는 다수의 가스농도(C) 데이터와, 가스센서 내부저항값(R_S)과 가스농도(C)의 조합으로 이루어지는 최대전압변동률(S) 데이터가 있어야만 특성상수(a, b, d)가 결정된다. 따라서, 그림 3.26의 가스챔버(12)에 서로 다른 내부저항값(R_S)을 갖는 다수의 가스센서 (11)를 설치하고, 서로 다른 농도를 갖는 가스를 순차적으로 가스챔버(12)에 주입하여, 최대전압변동률(S) 데이터를 얻을 수 있다.

$$S = a \cdot e^{b \cdot C^d \cdot R_S} \dots\dots\dots (식 3-3)$$

여기서; a, b, d = 특성상수
 S = 최대전압변동률
 C = 가스의 농도
 R_S = 가스센서 내부저항

그림 3.27에 가스센서의 출력 특성 추출방법을 도시한 순서도를 나타내었다. 가스센서의 출력특성을 추출하기 위해 크게 8단계로 구성되어 있으며 구체적인 단계는 다음과 같다.

(가) 가스센서 주요인자 지정단계(S110)

가스센서의 출력특성을 추출하기 위해 다수의 가스센서에 대한 각각의 내부저항값(R_S)을 측정하여 저장하고(S111) 가스센서의 출력특성을 얻기 위해 사용될 N개의 표준가스 농도값($C_1 \sim C_N$)을 선택하고 일련번호(n)에 따라 주입 순서를 정하여 저장하고, 사용될 M개의 부하저항값($R_{L1} \sim R_{LM}$)을 선택하고 일련번호(n)에 따라 지정할 순서를 정하여 저장한다(S112).

(나) 초기화 지정단계(S120) : 저항값($R_{L1} \sim R_{LM}$)의 부하저항을 순차적으로 적용한다.

(다) m번째 부하저항(R_{Lm})을 지정하는 단계(S130)

(라) 최대전압변동률($S_1 \sim S_N$) 획득단계(S140)

농도값($C_1 \sim C_N$)을 갖는 표준가스를 순차적으로 적용하기 위한 초기화 지정(S141)을 하고 n번째 표준가스를 가스챔버에 주입(S142)하며, 각 가스센서별 출력전압을 측정하여 디지털 데이터로 변환하고 저장하는 과정을 주입된 표준가스에 대해 충분한 출력특성을 얻도록 가스센서의 반응 시간을 감안하여 결정되는 시간 동안 반복하는 단계(S143)거친다. 또한 각 가스센서별로 상기 시간 동안의 출력전압 변동률을 산출(S144)하고, 산출된 출력전압 변동률 중에서 최대값을 나타내는 표준가스별 최대전압변동률(S_n)을 색출하여 각 가스센서별로 색출된 상기 최대전압변동률(S_n)을 저장하는 단계(S145)를 거친다. 만일, 주입된 n번째 표준가스가 마지막번째(N)가 아니면 다음 표준가스를 주입하는 상기 (S142)단계를 반복하고, 준비된 모든 표준가스에 대한

최대전압변동률($S_1 \sim S_N$)을 색출하였으면, 다음 단계로 넘어가는 단계(S146, S147)로 이루어진다.

(마) 부하저항 판단단계(S150, S151)

지정된 m번째 부하저항(R_{Lm})이 마지막번째(M)가 아니면 다음 부하저항(R_{Lm+1})을 지정하여 최대 전압변동률($S_1 \sim S_N$) 획득단계(S140)를 실행하고, 지정된 m번째 부하저항(R_{Lm})이 마지막번째(M)이면 다음 단계로 넘어간다.

(바) 데이터 테이블 제작단계(S160)

부하저항($R_{L1} \sim R_{LM}$)별 및 표준가스의 농도($C_1 \sim C_N$)별로 획득된 각각의 가스센서 최대전압변동률($S_1 \sim S_N$)과, 가스센서별 내부저항값(R_S)을 데이터 테이블로 완성하여 정리한다.

(사) 부하저항별 특성상수(a, b, d) 획득단계(S170)

부하저항($R_{L1} \sim R_{LM}$)별로 정리된 가스농도($C_1 \sim C_N$), 가스센서 내부저항값(R_S), 가스농도($C_1 \sim C_N$) 및 가스센서 내부저항값(R_S)에 대응되는 최대전압변동률($S_1 \sim S_N$)을 이용하여, 가스농도(C)와 가스센서 내부저항값(R_S)으로 표출되는 최대전압변동률(S)의 특성관계식(식 3-3)에서, 부하저항($R_{L1} \sim R_{LM}$)별 특성상수(a, b, d)를 획득한다.

(아) 출력특성 해석단계(S180)

데이터 테이블 제작단계(S160)에서 완성된 데이터 테이블과 부하저항별 특성상수 획득단계(S170)의 특성상수(a, b, d)를 이용하여, 가스센서의 출력특성으로 정의하고, 성능을 평가하며 가스농도 측정장치로 활용한다.

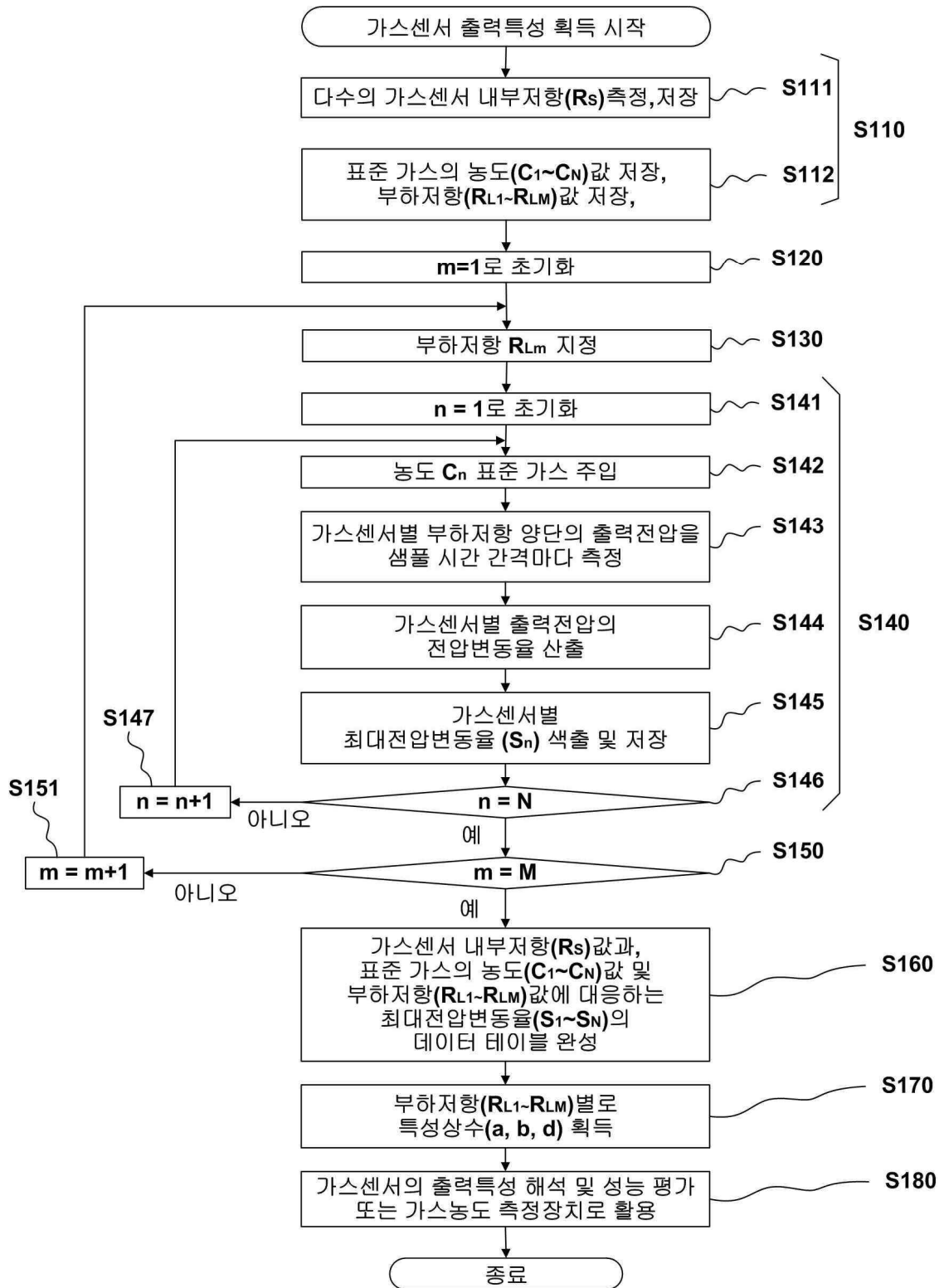


그림 3.27. 가스센서의 출력 특성 추출방법

출력전압, 출력전압 변동률, 최대전압 변동률간의 상관관계를 그림 3.28을 통해 나타내었다. 좌측 그래프는, 회분식 반응기(상부)와 연속식 반응기(하부)에서 가스챔버 내에 가스를 주입하여 부하저항 측정부에 설치된 부하저항(R_L) 양단의 출력전압(V_L)의 변화를 가스 주입 시간(T)동

안 측정하여 얻은 값을 도시한 것이다. 우측 그래프는, 측정된 출력전압(V_L)의 그래프상 기울기를 산출하여 얻은 출력전압 변동률을 도시한 것이다. 이때, 우측 그래프에서 출력전압 변동률의 최대값이 최대전압변동률(S)을 나타낸다.

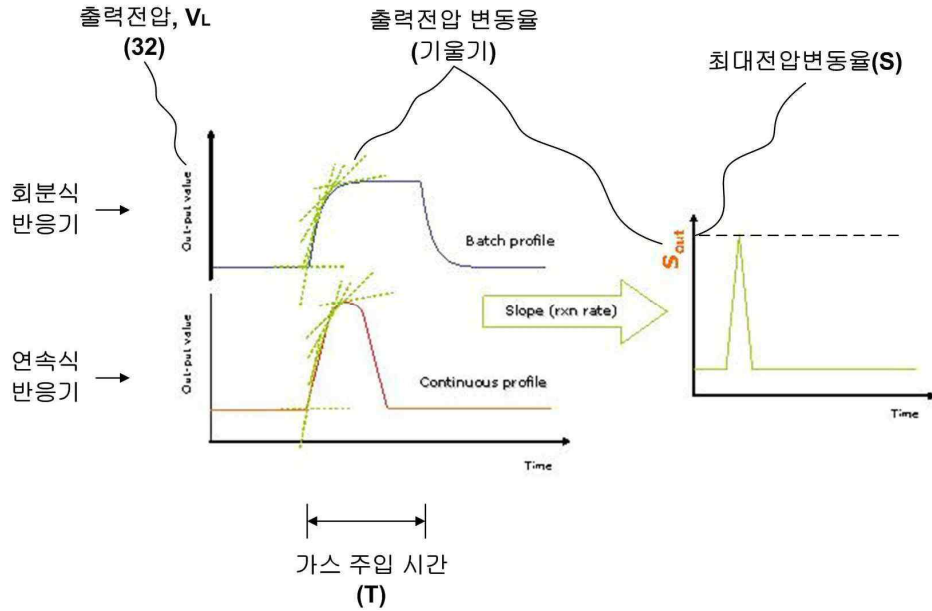


그림 3.28. 출력전압, 출력전압 변동률, 최대전압변동률의 상호관계

(2) 가스농도 측정장치 및 그 방법

그림 3.29에 가스농도 측정장치의 블록 구성도를 요약하였다. 가스농도 측정장치는 가스를 감지하기 위해서 가스를 임시 담아두는 가스챔버와 가스챔버에 가스를 주입하는 가스주입장치, 가스챔버에 설치되는 다수의 반도체식 가스센서를 포함하여 구성되는 가스센서부(10), 가스센서에 직렬로 연결되는 부하저항을 구비하고 부하저항 양단의 출력전압을 측정하는 부하저항 측정부(30), 부하저항에 따라 결정된 특성상수(a , b , d)값과 가스센서의 내부저항값(R_s) 및 특성관계식(식 3-3)에 대한 정보를 저장하고 측정된 데이터를 저장하는 메모리(240)로 구성된다.

또한, 측정된 아날로그 출력전압 신호를 샘플링하여 디지털 출력전압 데이터로 변환하는 A/D변환부(40), 측정된 출력전압 데이터에서 출력전압 변동률을 산출하고 산출된 출력전압 변동률 중에서 최대전압변동률(S)을 색출하여 최대전압변동률(S)과 메모리(240)에 저장된 내부저항값(R_s)과 특성상수(a , b , d)값을 특성관계식(식 3-3)에 대입하여 주입된 가스농도(C)를 산출하는 가스농도 산출 제어부(220), 산출된 가스농도(C)를 출력하는 표시부(230), 가스를 주입하고 상기 가스농도 산출 제어부를 제어하기 위한 신호를 입력받는 키입력부(250)등 크게 9가지 부분으로 구성된다.

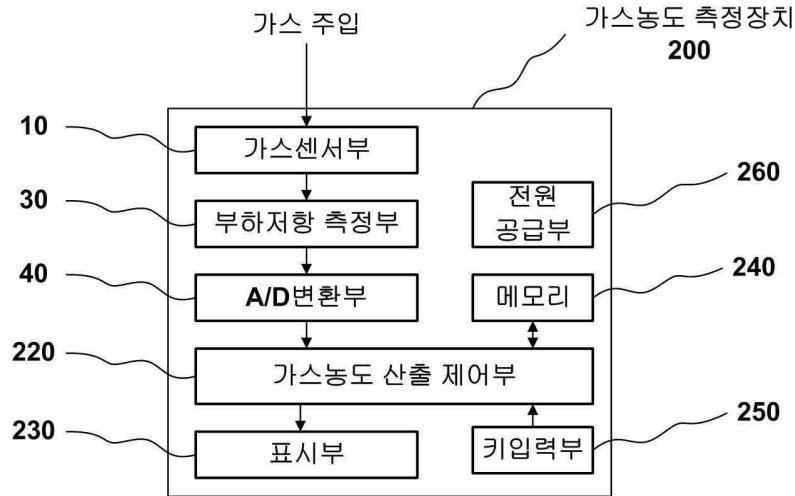


그림 3.29. 가스농도 측정장치의 블록 구성도

가스농도를 측정하기 위해 총 8단계의 과정을 거치며 세부과정은 다음과 같다.

- (가) 가스 주입단계(S410) : 가스 센서부에 측정하고자 하는 가스를 주입한다.
- (나) 출력전압 측정단계(S420) : 부하저항(R_L) 양단의 출력전압(V_L)을 측정하고, 디지털 데이터로 변환한다.
- (다) 전압변동률 산출단계(S430) : 측정된 출력전압(V_L)의 변동률을 산출한다.
- (라) 최대전압변동률 색출단계(S440) : 가스가 주입되는 동안 산출되는 출력전압 변동률 중에서 최대값을 나타내는 최대전압변동률(S)을 색출한다.
- (마) 데이터 테이블 확인단계(S450) : 색출된 상기 최대전압변동률(S)값이 메모리(240)에 저장된 데이터 테이블에 있는지 확인한다.
- (바) 가스농도 호출단계(S461) : 데이터 테이블 확인단계(S450)에서 최대전압변동률(S)값이 데이터 테이블에 있으면, 그에 대응하는 가스농도(C)값을 불러온다.
- (사) 가스농도 산출단계(S470)

데이터 테이블 확인단계(S450)에서 상기 최대전압변동률(S)값이 데이터 테이블에 없으면 최대 전압변동률(S)값 전/후의 최대전압변동률값과 가스농도값을 각각 불러들이고(S460), 불러들인 데이터를 이용하여 보간법으로 최대전압변동률(S)값에 대응하는 가스농도(C)를 산출한다.
- (아) 가스농도 출력단계(S480)

가스농도 호출단계(S461) 또는 가스농도 산출단계(S470)에서 얻은 가스농도(C)를 출력한다.

가스농도 산출단계(S470)에서 사용되는 보간법은, 메모리(240)에 저장된 데이터 테이블에 원하는 값이 없을 경우, 저장된 데이터 중에서 가장 근접한 전/후의 데이터를 이용하여 그 사이에 있고 최대전압변동률(S)값에 대응하는 가스농도(C)값을 추정하는 방법으로 일반적으로 알려진 수치해석 방법으로 적용될 수 있다.

라. 센서 세척 및 컨디셔닝 방안 강구(활성탄을 이용한 무취 공기 시스템)

센서를 이용해 향미를 감지하는 전자코 시스템의 경우 시료 분석후에 잔존하는 이물질들을 제거해주지 않으면 측정의 정확도 및 재현성에 문제를 발생 시킨다. 이에 센서 세척 및 컨디셔닝 과정은 전자코 시스템에 있어 필수 공정이라 할 수 있다. 그림 3.30에 식품전자코의 Block Diagram을 나타내었다. 센서 세척을 위해 활성탄과 실리카겔등이 충전된 Clean Air Module을 통과한 신선한 공기가 Detecting Chamber내로 유입되면 센서의 이물질을 제거하는 역할을 하여 공기에서의 안정화된 저항을 측정하게 된다. 이러한 센서 세척방법은 Clean Air를 일정시간 동안 공급하여 센서의 Signal을 안정화 시키고 센서의 향미 노출을 최소화하기 때문에 센서의 수명을 연장시키는 장점이 있다.

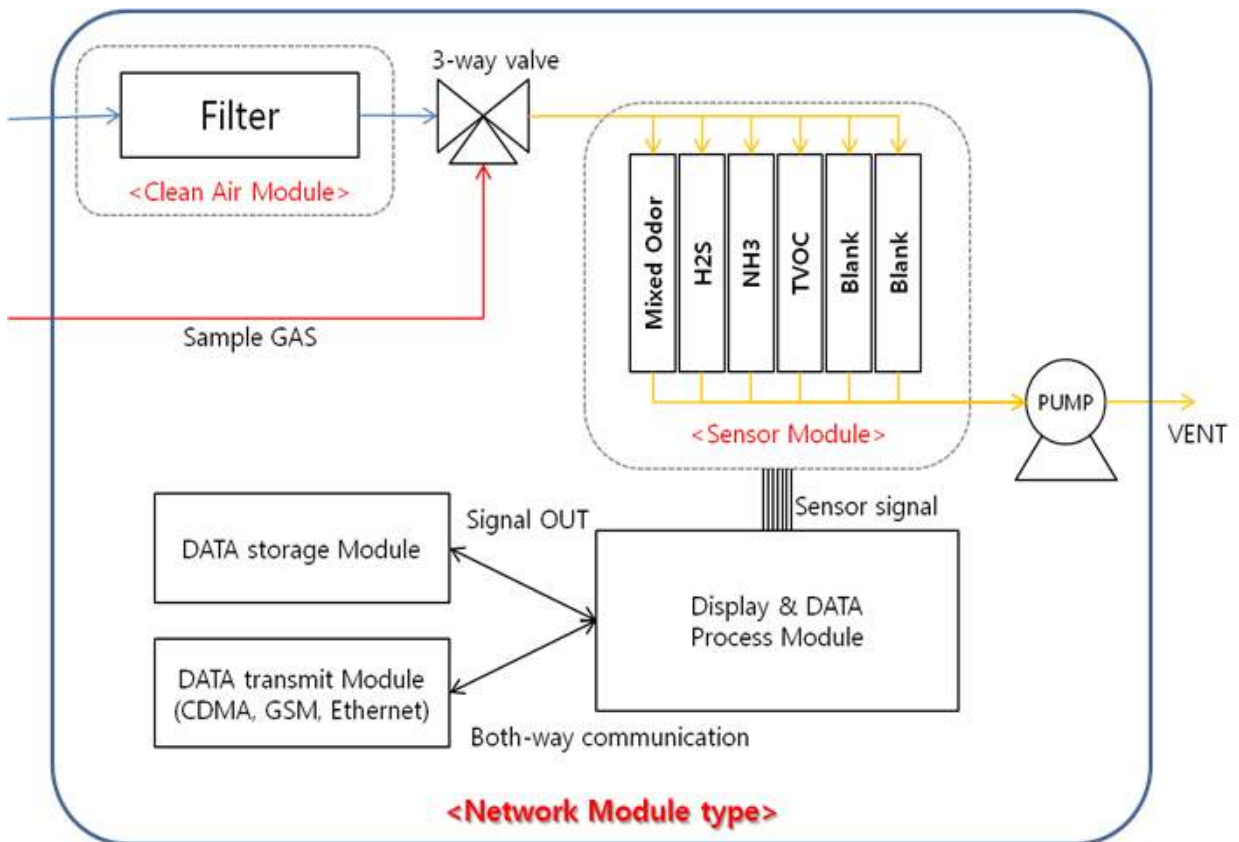


그림 3.30. 식품전자코 Block Diagram

시스템의 동작은 측정모드와 대기모드의 두단계로 나뉜다. 먼저 측정모드에서는 그림 3.31에 요약한바와 같이 3-way valve의 유로가 (1)로 바뀌며 약 20초동안 향미가스를 유입하여 측정을 하며 대기모드로 전환 시 3-way valve의 유로가 (2)로 전환되며 무취가스를 유입한다. 측정 분석이 이루어지지 않는 동안 상기한 바와 같이 무취필터를 통해 Clean air를 공급하여 센서의 이물질을 제거하고 Signal을 안정화 시킨다. 센서의 안정화를 위해 시스템의 전원이 켜져 있는 경우 항상 대기모드로 유지하며, 측정모드 시 약 320ml의 향미가스가 센서로 유입되게 된다. Clean air를 공급하기 위한 무취필터는 A/C(Activated Carbon) Filter를 사용하였으며 일정시간이 지나면 주기적으로 교체를 하도록 해야한다. 그림 3.32에 측정모드와 대기모드에 따른 센서 Signal 변화를 나타내었다.

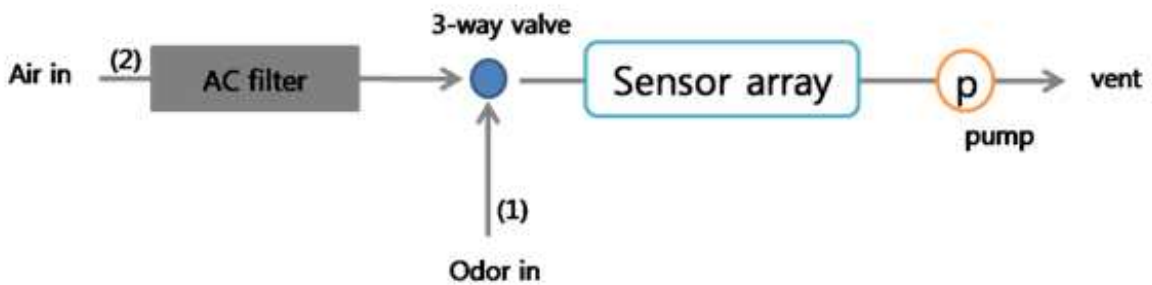


그림 3.31. 시스템 동작 로직

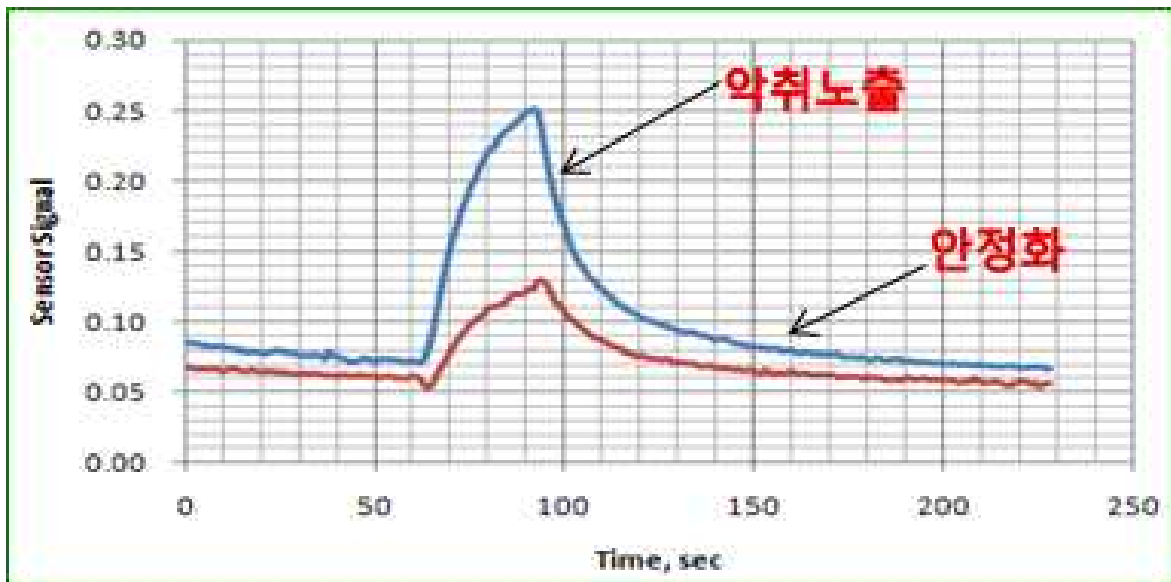


그림 3.32. 시스템 동작에 따른 센서 Signal 변화

제 2절. 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터처리 알고리즘 구현

1. 3종 이상의 실시간 향미 데이터 처리 알고리즘 개발

가. 주성분 분석(PCA)

(1) 주성분 분석의 정의

주성분분석은 다양한 변수들에 대해 분석하는 소위 다변량(multivariate) 분석으로 많은 변수들로부터 몇 개의 주성분들을 추출하는 방법이다. 즉, 주성분분석은 차원축소(dimension reduction)를 위한 것으로 여기서 주성분이라는 것은 많은 변수들을 설명하는 주된(principal) 성분을 의미한다. 기본적으로 주성분, 주성분변수, 주성분점수는 같은 의미이다. 변수들을 설명한다는 것은 technical한 관점에서는 변수들의 변동(variation)을 설명하는 것이다. 변수가 2개인 경우에는 좌표평면(=가로축 + 세로축), 즉 2개의 축(axis)으로 표현할 수가 있다. 이를테면, 키와 몸무게라는 2개의 변수를 설명하기 위해서는 키, 몸무게라는 2개의 축(axis)을 사용하면 된다. 즉, 변수가 2개이면 2개의 축으로 변수들의 흩어진 정도를 100% 설명할 수 있고, 변수가 3개이면 3개의 축(axis)으로 변수들을 100% 설명할 수 있다. 이렇게 설명하려는 변수들의 개수만큼의 축(axis)을 사용하면 변수들을 100% 설명할 수 있는 것이다.

(2) 주성분 분석의 목적

주성분의 목적은 크게 3가지로 구분된다. 첫째로 서로 독립적인 주성분 유도 및 해석을 할 수 있고, 둘째로 차원축소에 따른 다변량 자료를 요약할 수 있다. 마지막으로 주성분을 통한 분석모델을 유도하기 위해 사용한다. 즉, 주성분 분석의 가장 주된 목적은 다양한 변수들을 잘 설명하는 소수의 주된 축(axis)을 찾는 것이라고 말할 수 있다.

(3) 주성분 분석 방법

주성분과 주성분 점수 구하는 방법 총 7단계로 구분된다. 각 변수마다 표준화 하는 것이 그 첫 번째 단계이며, 두 번째 단계로 상관행렬을 구한다. 세 번째 단계로는 고윳값과 고유벡터를 구하며, 네 번째 단계로 구한 고윳값 중에 가장 큰 고윳값에 대응하는 고유벡터와 최대에서 두 번째 큰 고윳값에 대응하는 고유벡터를 토대로 점그래프를 그린다. 다섯 번째 단계로 고유벡터의 계수가 제1주성분과 제2주성분이 되는 것을 확인하며, 여섯 번째 단계로 각 개체의 제1주성분에 대한 좌표와 제2주성분에 대한 좌표를, 즉 각 개체의 제1주성분 점수와 제2주성분 점수를 구한다. 마지막으로, 제1주성분 점수와 제2주성분 점수를 토대로 점그래프를 그린다.

PCA(주성분 분석)은 통계적, 수학적 이해가 필요하다. 이를 프로그래밍화 하기 위해서는 데이터의 표준화, 공분산과 상관계수, 상관행렬 구하는 방법을 이해하여야 한다.

(가) 데이터 표준화

데이터 표준화의 수학적 설명은, “각 데이터로부터 평균을 빼고, 표준편차로 나눈다.” 는 것으로, 표준화된 데이터는 평균은 ‘0’, 표준편차는 ‘1’ 이 된다. 변수마다 데이터를 표준화함으로써 변수간 단위의 상위를 소거할 수 있다. 이를 수식화하면 식(3-2)와 같다.

$$\text{데이터의 표준화} \Rightarrow \frac{x_i - \bar{x}}{sd} \dots\dots\dots \text{식(3-2)}$$

여기서, sd= 표준편차

다변량 데이터는 각 변수가 같은 단위로 측정되어 있는 경우와 변수의 단위가 다른 경우가 있다. 변수의 단위가 다르다고 하는 것은 예를 들어, 신장이라고 하는 변수는 센티미터(cm)의 단위로 측정되고, 체중이라고 하는 변수는 킬로그램(kg)의 단위로 측정되어 있는 경우 등을 말한다. 이와 같은 경우에는 변수마다 데이터를 표준화하고 나서 주성분 분석을 적용하는 것이 좋다. 왜냐하면 주성분 분석은 측정 단위를 어떻게 취하느냐에 따라서 영향을 받기 때문이다. 물건의 길이를 나타내는 변수이더라도 센티미터(cm)의 단위로 기술된 데이터와 미터(m)의 단위로 기술된 데이터에서는 주성분 분석의 결과가 달라지므로, 데이터는 표준화해 놓는 편이 무난하다.

(나) 공분산과 상관계수

공분산과 상관계수는 모두 두 확률변수간의 선형적인 관계를 보고자 할 때 사용한다. 다시 말해, 두 확률변수간의 관련성의 크기를 보고자 할 때 사용하는 것이다. 공분산은 $-\infty$ 부터 ∞ 까지 값을 가질 수 있으며, 절대 값의 크기가 크면 클수록 두 확률변수간의 관련성이 크다고 할 수 있지만 절대적인 값이 아니기 때문에 100이란 수치가 나왔을 때, 공분산 값이 크니까 관련성이 크다고 말할 수는 없다. 이러한 이유로 공분산을 표준화 시킨 상관계수를 이용한다.

상관계수는 -1에서부터 1까지 값을 가지기 때문에 -1 또는 1의 값에 가까울수록 관련성이 크다고 할 수 있고 0에 가까울수록 관련성이 없다고 할 수 있다. 이 때 두 확률변수의 선형적인 관련성을 말한다. 물론, 공분산이 0이 라면 당연히 상관계수도 0이 된다(식(3-3)).

$$\begin{aligned} Cov(X, Y) &= \sum E(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y}) \dots\dots\dots \text{식(3-3)} \\ &= E(XY) - E(X)E(Y) \end{aligned}$$

$$\rho(X, Y) = \frac{E(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum(y_i - \bar{y})^2}} \dots\dots\dots \text{식(3-4)}$$

Cov(X, Y)는 공분산이고 $\rho(X, Y)$ 는 상관계수이다.

공분산을 X, Y의 표준편차로 나눠서 표준화시킨 것이 상관계수가 된다. 공분산을 다르게 표현하면, 식 (3-5)와 같이 표현 할 수 있다.

$$Cov(X, Y) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n f_{ij}(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y}) \dots\dots\dots \text{식(3-5)}$$

여기서, \bar{x} = x의 평균값, \bar{y} = y의 평균값,
 m = x의 측정회수, n = y의 측정회수

여기서, 분산(variance)은 통계에서 변량이 평균으로부터 떨어져 있는 정도를 나타내는 값으로 식(3-6)과 같이 표현 할 수 있다.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \dots\dots\dots \text{식(3-6)}$$

여기서, \bar{x} = x의 평균값, n = 측정회수, xi = i번째 측정값

(다) 상관행렬

상관행렬 구하는 것에 대한 이해가 필요하다. 각 변수에 대한 데이터를 표준화하면 식(3-7)과 같이 되므로, 분산 · 공분산 행렬 대신에 상관행렬을 사용할 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \text{분산} & \text{공분산} \\ \text{공분산} & \text{분산} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & \text{상관계수} \\ \text{상관계수} & 1 \end{bmatrix} \dots\dots\dots \text{식(3-7)}$$

예를 들어, 세 개의 변수 X1, X2, X3에 대해서 상관행렬 작성하면 표 3.6과 같다.

표 3.6. 세 개의 변수에 대한 상관행렬

	X1	X2	X3
X1	1	X1과 X2의 상관계수(r12)	X1과 X3의 상관계수(r13)
X2		1	X2와 X3의 상관계수(r23)
X3			1

표 3.7. 3×3행렬의 상관행렬 만드는 식

	X1	X2	X3
X1	1	$r_{12} = \frac{s_{12}}{\sqrt{s_{11}} \sqrt{s_{22}}}$	$r_{13} = \frac{s_{13}}{\sqrt{s_{11}} \sqrt{s_{33}}}$
X2		1	$r_{23} = \frac{s_{23}}{\sqrt{s_{22}} \sqrt{s_{33}}}$
X3			1

여기서, s_{11} , s_{22} , s_{33} 은 각각 X_1 , X_2 , X_3 의 분산이고, s_{12} 는 X_1 과 X_2 의 공분산, s_{13} 은 X_1 과 X_3 의 공분산, s_{23} 은 X_2 와 X_3 의 공분산이다.

따라서 상관행렬은 $\begin{bmatrix} 1 & r_{12} & r_{13} \\ r_{12} & 1 & r_{23} \\ r_{13} & r_{23} & 1 \end{bmatrix}$ 와 같이 되고, $\begin{bmatrix} 1 & r_{12} & r_{13} \\ r_{12} & 1 & r_{23} \\ r_{13} & r_{23} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$ 를 만족하는

고윳값 λ 와 벡터 $\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$ 를 구한다. 이때, 고유벡터는 $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1$ 이 성립되도록 한다.

나. 통계적 품질관리(SQC; Statistical Quality Control)

품질 관리에 통계학을 활용하는 기법으로 시장성 있는 제품을 가장 경제적으로 생산할 것을 목표로 하여 생산의 모든 단계에서 통계적인 원리와 수단을 응용하는 통계적 품질관리 활동을 말한다.

제품의 특성을 정밀하게 추정하여 불량품을 발견하고, 이 불량품의 발생 빈도나 불량품 발생의 원인을 조사하기 위해 통계학을 활용하는 것이다. 통계적 품질관리는 서버에 들어온 양부의 데이터를 통계적으로 분석하여 불량요인을 추정하는데 사용한다. SGUI방식의 서버 플랫폼을 개발에 SQC를 도입하여 장치에서 보내는 데이터의 결과값을 통계적으로 분석하고 그 결과값을 서버에서 확인할 수 있도록 하였다. 서버 화면은 절임, 발표, 버무림 공정상의 불량을 측정하여 전공정에 대한 불량률을 화면으로 Display할 수 있도록 구성하였다(그림3.33).

▶ 통계 분석

자료검색: 2015 년 05 월 24 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

	샘플수	절입	발효	버무림	불량률
총각	36	0	0	0	0%
배추	284	0	0	1	0.35%

그림 3.33 SQC를 적용한 GUI방식의 서버플랫폼 개발

다. 회귀분석(PLS)

통계학에서, 회귀분석(回歸分析, 영어: regression analysis)은 관찰된 연속형 변수들에 대해 독립변수와 종속변수 사이의 상관관계를 나타내는 선형 관계식을 구하는 기법을 말하며, 하나의 종속변수와 하나의 독립변수 사이의 관계를 분석할 경우를 단순회귀분석(영어: simple regression analysis), 하나의 종속변수와 여러 독립변수 사이의 관계를 규명하고자 할 경우를 다중회귀분석(영어: multiple regression analysis)이라고 한다.

회귀분석의 목적은 크게 3가지로 말할 수 있다. 첫째로 독립변수와 종속변수 간의 상관관계, 즉 상호관련성 여부를 알려주거나, 둘째로 상관관계가 있다면 어느 정도의 관계가 있는지를 알려준다. 즉 관계의 크기와 유의도를 알려주며, 셋째로 독립변수와 종속변수간의 관계의 성격을 알려 준다. 즉 두 변수가 양의 방향으로 관련되어있는가 또는 음의 방향으로 관련되어 있는가 알려 주는 것이다.

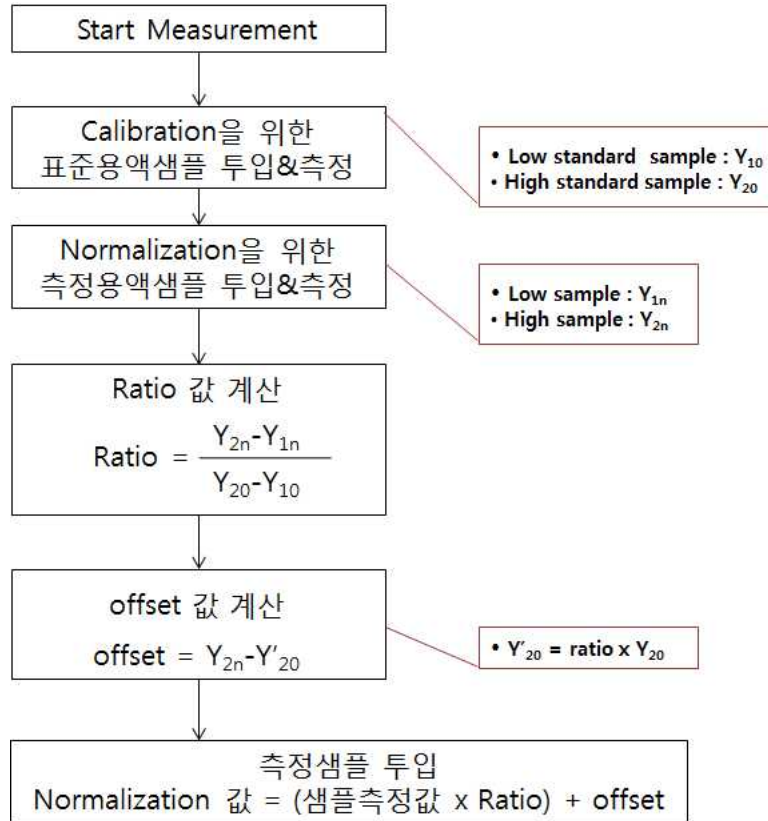


그림 3.34. 회귀식 도출을 위한 측정과정

라. Lagrange 보간법

보간법이란 통계적 혹은 실험적으로 구해진 데이터들(xi)로부터, 주어진 데이터를 만족하는 근사 함수(f(x))를 구하고, 이 식을 이용하여 주어진 변수에 대한 함수 값을 구하는 일련의 과정을 의미한다. 보간법의 종류는 크게 4가지 (선형 보간법, Lagrange 다항식 보간법, 네빌레의 반복 보간법, Newton 다항식에 의한 보간법)로 정의할 수 있다.

Lagrange 보간법의 개념을 보면, 점들을 단순히 직선으로 연결하는 것이 아니라, 여러 개의 점들을 지나는 곡선으로 연결하는 방법을 사용한다. 즉, 여러 개의 점들이 주어졌을 경우, 이들 점들을 지나는 다항식을 구하고, 이 다항식을 사용하여 주어진 점에 대한 보간 값을 구한다.

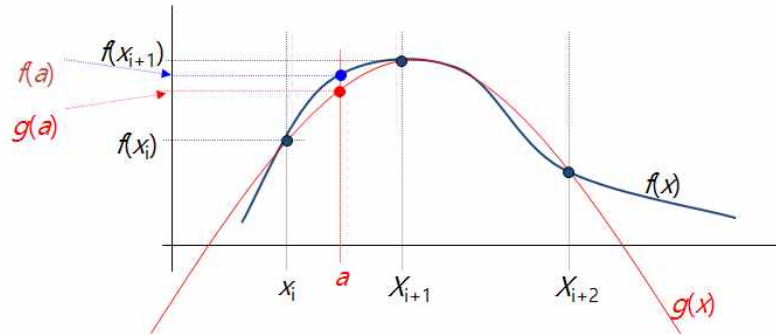


그림 3.35. Lagrange 보간법

Lagrange 보간식은 연립 방정식을 풀지 않고 다항식을 결정한다는 것이다. 이러한 개념은 일반적으로 연립하여 푸는 방식과 대조된다. 이러한 개념을 수식으로 전개하면 식(3-8)과 같다. 먼저, Lagrange n차 다항식을 정의한다.

$$F(x) = (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) \cdots (x - x_n) \dots\dots\dots \text{식(3-8)}$$

식(3-8)의 F(x)를 각각의 F(xi)로 나눈 식을 다음과 같이 Gi(x)라 놓는다(단, 나눌 때 (x-xi)은 분모 및 분자에서 제외한다.).

$$\begin{aligned} G_0(x) &= \frac{F(x)}{F(x_0)} = \frac{(x-x_1)(x-x_2)\cdots(x-x_n)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)\cdots(x_0-x_n)} \\ G_1(x) &= \frac{F(x)}{F(x_1)} = \frac{(x-x_0)(x-x_2)\cdots(x-x_n)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2)\cdots(x_1-x_n)} \\ &\vdots \\ G_i(x) &= \frac{F(x)}{F(x_i)} = \frac{(x-x_0)(x-x_1)\cdots(x-x_n)}{(x_i-x_0)(x_i-x_1)\cdots(x_i-x_n)} \dots\dots\dots \text{식(3-9)} \end{aligned}$$

각각의 Gi(x)에 yi를 곱하고, 이를 서로 더하면 그 합은 식(3-10)과 같이 n차 다항식이 된다.

$$\begin{aligned} g(x) &= G_0(x) \cdot y_0 + G_1(x) \cdot y_1 + \cdots + G_n(x) \cdot y_n \\ &= \frac{(x-x_1)(x-x_2)\cdots(x-x_n)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)\cdots(x_0-x_n)} \cdot y_0 + \frac{(x-x_0)(x-x_2)\cdots(x-x_n)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2)\cdots(x_1-x_n)} \cdot y_1 \\ &\quad \cdots + \frac{(x-x_0)(x-x_1)\cdots(x-x_n)}{(x_i-x_0)(x_i-x_1)\cdots(x_i-x_n)} \cdot y_i + \cdots + \frac{(x-x_0)(x-x_1)\cdots(x-x_{n-1})}{(x_n-x_0)(x_n-x_1)\cdots(x_n-x_{n-1})} \cdot y_n \dots\dots \text{식(3-10)} \end{aligned}$$

상기 g(x)는 0과 n 사이의 모든 i에 대해서 g(xi) = yi를 만족한다. 즉, g(x)는 모든 (xi, f(xi))를 지나는 다항식이 되는 것이다.

이를 프로그램으로 구현하면 다음과 같다.

```
double Lagrange(int n, double data, int row){
    double mult=0.;
    double sum=0.;
    for(int i=0;i<n;i++){
        mult=1.;
        for(int j=0;j<n;j++){
            if(j!=i) {
                mult = mult*(data - MEAS_Sout[row][j])/(MEAS_Sout[row][i]-MEAS_Sout[row][j]); } }
        sum=sum + mult*STD_Sout[row][i]; } return(sum); }
```

본 제품의 Lagrange 보간법을 사용자 교정에 추가하여 적용하였다(그림 3.36).

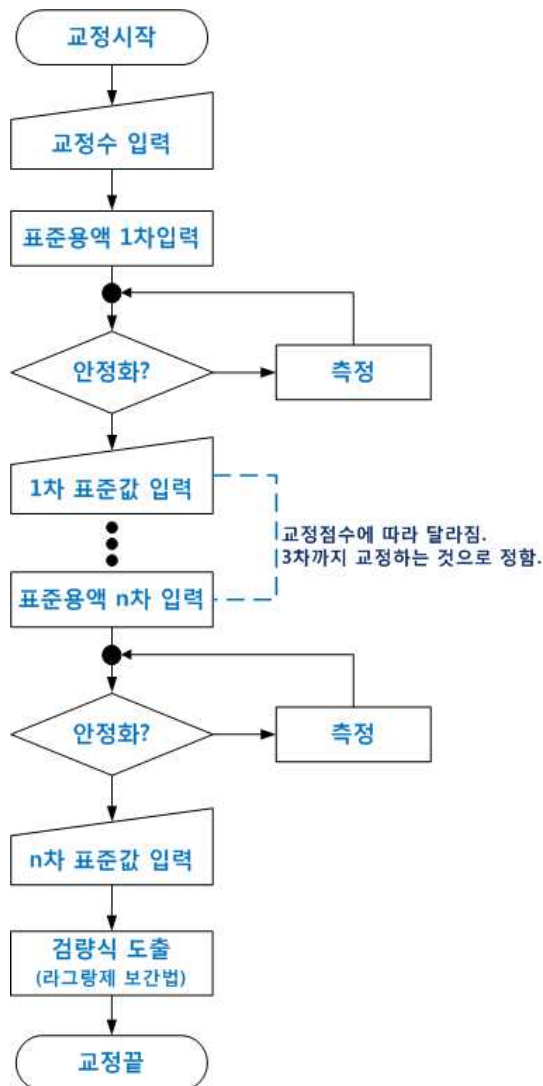


그림 3.36. 라그랑제 보간식 도출과정

2. 측정시간 3분 이내, 데이터 분석 5분 이내 연산 가능한 알고리즘 구축

가. 데이터 분석시간

측정시간은 3분 이내에 분석까지 완료되며, 알고리즘은 PCA/패턴/유사도 판정알고리즘 사용하였다. 매 측정마다 센서의 안정화를 측정하여 정밀도를 높이고, 결과에 대한 신뢰도를 높였다.

나. Flowchart

데이터 분석을 위한 Flowchart를 그림 3.37에 요약하였다. 측정이 시작되면 ① 센서안정화 단계에서 측정 베이스 값으로 센서가 안정화 되었는지 확인한다. 센서의 안정화가 되었으면 ② 측정시작 및 변수 초기화 단계로 넘어가는데 이 단계에서 측정을 위한 김치시료의 샘플의 유입이 시작되고 펌프 및 기타 변수들을 초기화 한다. ③ Δ - Σ 연산 단계에서는 복합향미 센서의 변화량을 적산하는 방법을 사용하며, ④ Max값 추출 단계에서는 전기화학센서, 광이온화 센서로서 측정시간안의 최댓값을 사용한다.

③, ④ 두 단계가 합쳐지는 ⑤ 단계인 측정시간 \geq 120초에서는 김치 향미분석을 위한 총 측정시간이 120초(측정시간 = 측정 + 결과연산) 이상이 되었는지 판단하며, 측정시간은 M.Time설정에서 변경할 수 있다. ⑥ PCA/패턴/유사도 단계에서는 PCA/패턴/유사도 결과를 알고리즘에 의해 도출하며, ⑦ 결과데이터 표시 단계에서 결과값과 알고리즘 결과값을 표시한다. ⑧ 측정 데이터 서버전송 단계에서 측정결과 및 데이터를 WCDMA단말기를 이용하여 서버로 전송하고 ⑨ 연속측정모드 판정 단계에서 1회식 측정인지 연속측정인지를 판단해 1회 측정일 경우 측정을 종료하며 연속측정일 경우 다시 ①단계로 보낸다.

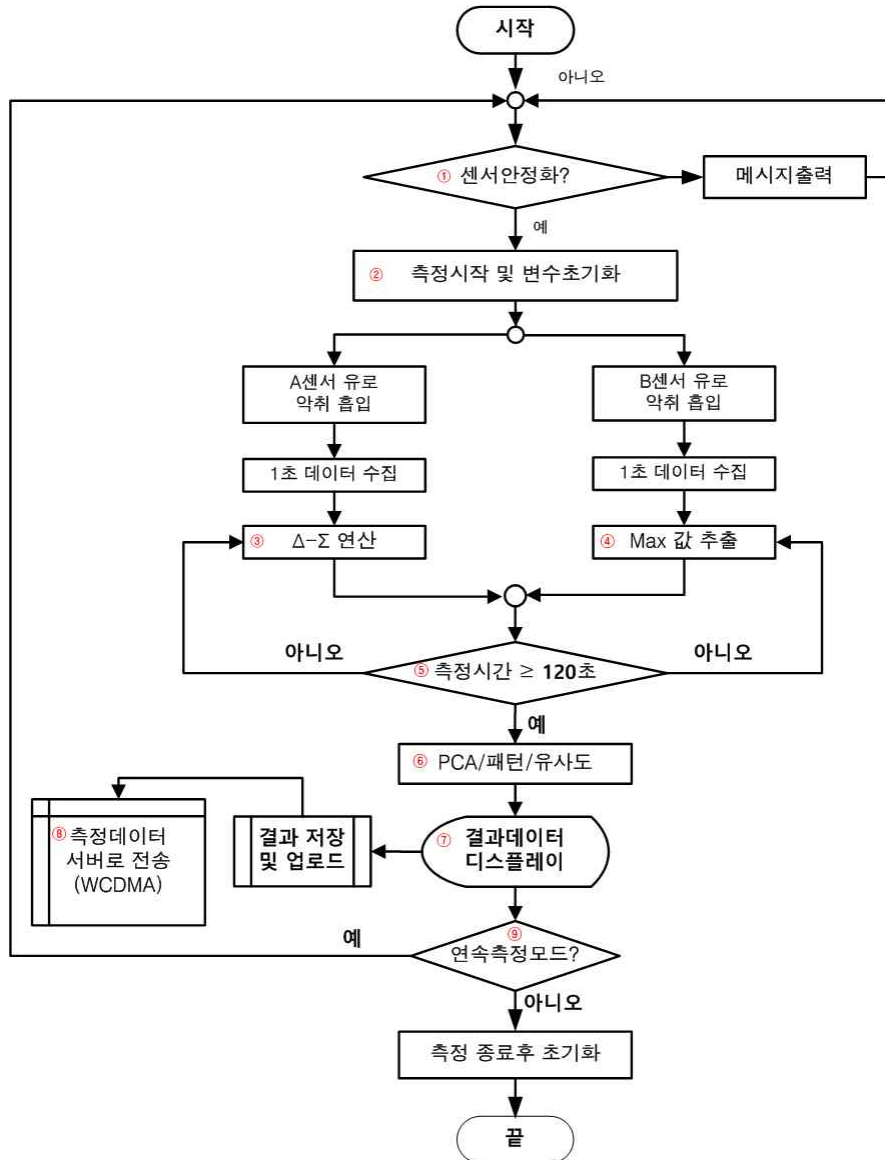


그림 3.37. 데이터 분석 Flowchart

3. OU (회석배수), 및 ppm 농도 환산과 표출이 가능한 개발

먼저, 프로그램의 측정화면에서 센서교정탭을 클릭하여 교정창을 열고, 어떤 센서를 교정할 것인지 선택한다. 센서의 종류는 10가지가 있으며, 반도체센서(M01~M06) 까지는 당사의 신호해석기술을 이용하여 SoutArea를 산출하는데, SoutArea는 반도체 센서의 반응시간별 차분값을 적분하여 산출한다.

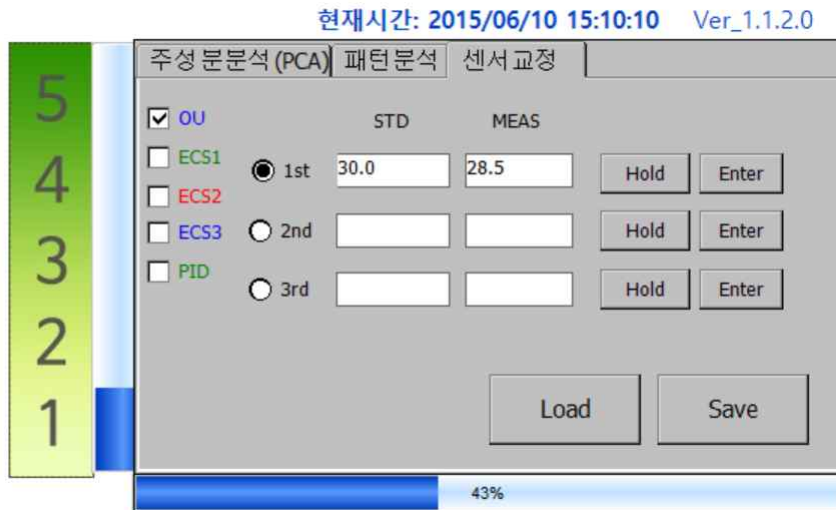


그림 3.38. 센서교정화면

가. OU(희석배수) 산출방법 - (참고자료: 향미공정시험방법 2007. 11)

관능시험은 환기장치가 설치되고 통풍과 배기가 원활한 공기희석관능실험실에서 실시한다. 공기희석관능 실험실에서는 관능시험이외의 향미가 유입되거나 향미가 발생하는 일이 없도록 한다. 관능시험은 시료희석주머니의 희석배수가 낮은 것부터 높은 순으로 실시한다. 관능시험 희석배수 결정은 관능시험결과 무취로 판정된 시료희석배수의 바로 전단계 시료희석배수를 시험시료의 희석배수로 한다.

희석배수 산정방법은 전체 판정요원의 시료희석배수 중 최댓값과 최소값을 제외한 나머지를 기하 평균한 값을 판정요원 전체의 희석배수로 한다. 희석배수 평가과정을 표 3.8에 나타내었으며, 표 3.9에 희석배수 산정을 위한 계산과정을 요약하였다.

표 3.8. 희석배수 평가과정

판정요원 구분	1차 평가		2차 평가 (×30)	3차 평가 (×100)
	1조(×10)	1조(×10)		
a	×	○		
b	○	○	○	○ (이후 시료희석배수 평가 중지)
c	○	×		
d	○	○	○	×
e	○	○	×	

※ “○” : 시료희석주머니 판정 시 정답, “×” : 향미주머니 판정시 오답

- 최초시료희석배수(2조의 평가 정답률 0.8)

표 3.9. 희석배수 산정을 위한 계산과정

판정요원 구분	계산과정	비고	전체의 희석배수
a	$a = \sqrt{(3 \times 10)} = 5.477$	최소(제외)	$\sqrt[3]{(5.477 \times 30 \times 10)} = 11.8$
b	b = 100	최대(제외)	
c	$c = \sqrt{(3 \times 10)} = 5.477$	→	
d	d = 30	→	
e	e = 10	→	

※ 당해 시료희석배수에서 감지하지 못한 판정인의 계산값은 한단계 아래의 시료희석배수 값을 적용한다(예: 10배에서 오답 일 경우 3배수로 산정)

원치에 대한 희석배수를 3회 정도의 시료로 나누어 정하고 1st, 2nd, 3rd에 해당하는 시료희석배수를 장비에 주입하고 이에 해당하는 값을 STD, MEAS값에 기록을 한다. 기록된 값을 저장하면, 교정이 반영되어 적용된다.

교정값은 라그랑지 다항식을 이용하여 결과로 출력한다.

```
for (int idx = 0; idx < TotalSensor.Max; idx++){
    Global.ResultValue[idx] = Lagrange(idx, 2, Global.temp_signal[idx]); // 2point 교정
    if(CB_ppb.Checked){
        Global.ResultValue[idx] = Global.ResultValue[idx] * 1000;
    }
}
```

나. 전기화학센서과 광이온화센서 교정

선택성이 좋은 전기화학센서와 광이온화 센서는 ppm으로 농도를 환산하여 적용한다. 일반적으로 2point 교정을 적용하며, Zero Gas와 Span Gas 두 종류로 교정을 한다. 교정방식은 공장출하방식과 사용자방식이 있으며, 공장출하방식은 제조사가 교정하여 교정된 값을 메모리에 저장하는 방식이다. 사용자가 오교정시, 공장출하모드로 전환이 가능하도록 하기 위함이다. 즉, 제품 생산시, 표준검량식을 적용하여 출하, 시간의 경과에 따라 센서의 성능유지를 위해 사용자 교정이 가능하도록 하였다.

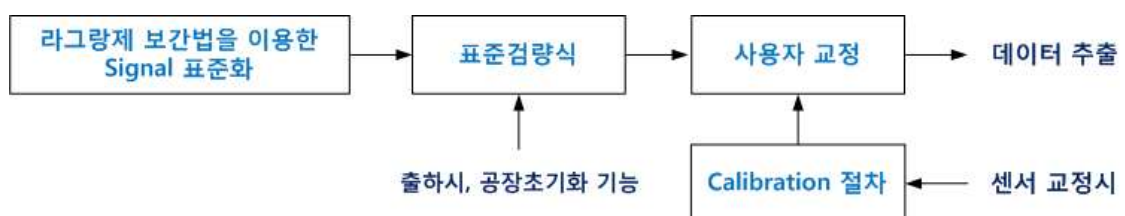


그림 3.39. 사용자 교정기능 구현

다. Calibration 프로그래밍 Flowchart

그림 3.40에 Calibration과정 프로그래밍을 위한 Flowchart를 나타내었다.

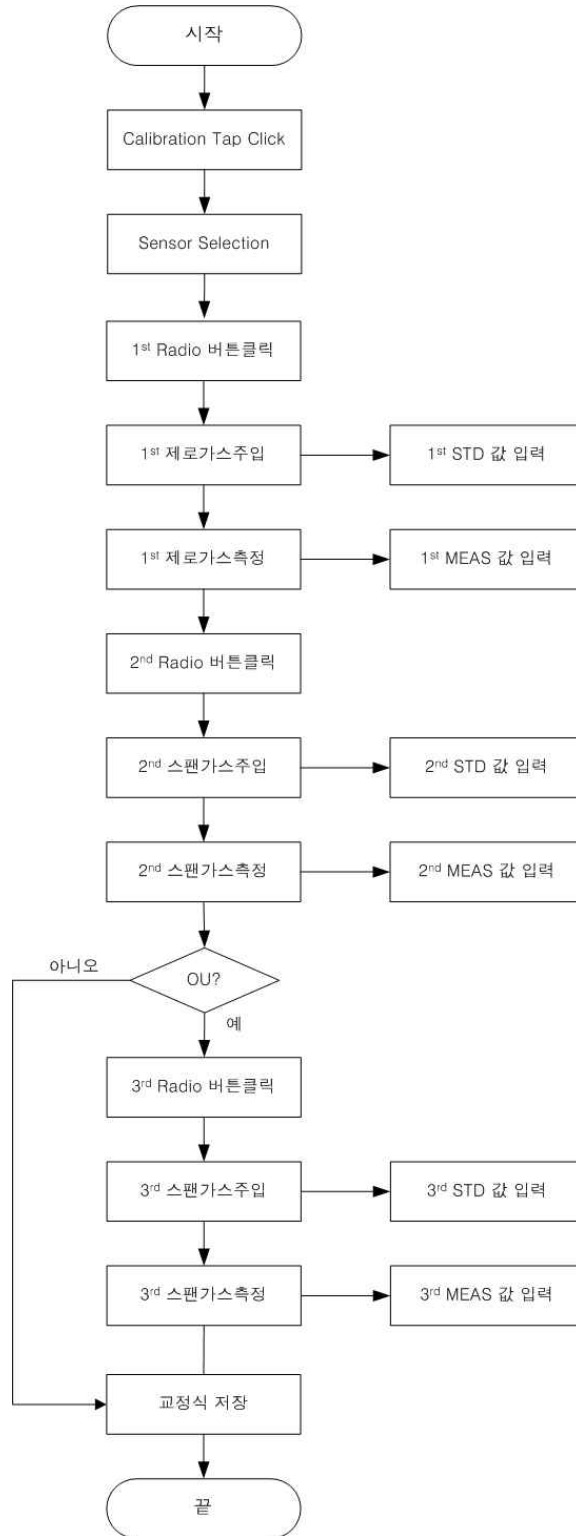


그림 3.40. Calibration 과정 프로그래밍 Flowchart

제 3절. 현장 적용이 용이한 국산 전자코 개발

1. 센서 측정 정밀도 3% 이내의 센서 모듈 개발

전자코에 적용된 가스센서의 정밀도를 평가하기 위해 표준가스를 이용하여 반복성 및 직선성 실험을 진행하였다. 전기화학식 센서(암모니아, 황화수소센서)와 광이온화식 센서의 경우 (주)스마트 솔루션에서 공인성적서를(그림 3.42) 받았으며 반도체 센서의 경우 당사 사내 시험으로 대체하였다. 시험 결과 센서 모두 반복성과 직선성이 3%이하로 개발 목표인 5%이하를 만족하였다. 그림 3.41에 반복성과 직선성 실험을 위한 환경구성 내용을 요약하였다.



그림 3.41. 정밀도 측정 시험환경 구성

가. 반복성 실험

(1) 시험방법

반복성 시험을 위해 측정기기를 작동상태로 하고 제로가스를 도입하여 측정기를 충분히 안정화 시켰다. 측정기가 안정화되면 스펠가스를 질량유량계를 이용하여 측정범위 농도로 도입시키고 3분간 측정기에 노출시켜 관측값을 기록하였다. 측정이 끝나면 제로가스를 도입하여 3~5분간 안정시키고 다시 상기한 과정을 3번 반복하여 다음 식(3-11)에 따라 상대표준편차를 구하였다.

$$RSD(\%) = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \dots\dots\dots \text{식(3-11)}$$

여기서, \bar{X} : 측정 지시값의 평균
 n : 시험회수

(2) 시험결과

전자코에 적용한 전기화학식 센서, 광이온화식 센서, 반도체식 센서의 반복성 시험결과 상대표준편차 0.37~1.72%의 범위를 나타내 3%이하의 값을 보여주었다.

(가) 암모니아센서

대상가스	암모니아(NH ₃) 5.15ppm		
전기화학식 센서	1회	2회	3회
Reference Gas(@5.15 ppm)	5.70 ppm	5.64 ppm	5.74 ppm
평균	5.69 ppm		
표준편차	0.050 ppm		
상대표준편차	0.88 %		

(나) 황화수소센서(H₂S)

대상가스	황화수소 1.09ppm		
전기화학식 센서	1회	2회	3회
Reference Gas(@1.09 ppm)	1.00 ppm	1.02 ppm	1.02 ppm
평균	1.01 ppm		
표준편차	0.012 ppm		
상대표준편차	1.14 %		

(다) 광이온화센서

대상가스	이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈) 1.02ppm		
광이온화 센서	1회	2회	3회
Reference Gas(@1.02 ppm)	0.959 ppm	0.940 ppm	0.929 ppm
평균	0.943 ppm		
표준편차	0.015 ppm		
상대표준편차	1.61 %		

(라) 반도체센서(결과값을 시그널값으로 표현)

대상가스	일산화탄소(CO) 30ppm		
반도체센서(M01)	1회	2회	3회
Reference Gas(@5.15 ppm)	27.98	27.35	28.00
평균	27.78		
표준편차	0.37		
상대표준편차	1.33		

대상가스	이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈) 20ppm		
반도체센서(M02)	1회	2회	3회
Reference Gas(@5.15 ppm)	154.8	156.2	153.9
평균	154.97		
표준편차	1.16		
상대표준편차	0.75		

대상가스	이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈) 20ppm		
반도체센서(M03)	1회	2회	3회
Reference Gas(@5.15 ppm)	171.4	173.0	172.7
평균	172.37		
표준편차	0.85		
상대표준편차	0.49		

대상가스	이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈) 20ppm		
반도체센서(M06)	1회	2회	3회
Reference Gas(@5.15 ppm)	290.0	288.5	287.9
평균	288.0		
표준편차	1.08		
상대표준편차	0.37		

대상가스	메탄(CH4) 1000ppm		
	1회	2회	3회
반도체센서(M04)			
Reference Gas(@5.15 ppm)	51.62	50.04	51.50
평균	51.05		
표준편차	0.88		
상대표준편차	1.72		

대상가스	암모니아(NH3)		
	1회	2회	3회
반도체센서(M05)			
Reference Gas(@5.15 ppm)	38.86	35.72	36.03
평균	36.20		
표준편차	0.59		
상대표준편차	1.63		

나. 직선성 실험

(1) 시험방법

측정기의 직선성 시험은 측정범위 내에서 5개 농도에서 시험하였다. 질량 유량계를 이용하여 측정농도를 일정하게 도입하여 관측값을 기록하고 다음 식(3-12)에 따라 도입농도와 관측값의 상관계수를 구하고 99%이상이면 적합으로 판정하였다.

$$r_{xy}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \times 100 \dots\dots\dots \text{식(3-12)}$$

여기서, x_i : 지시값
 y_i : 도입값
 n : 시험회수

(2) 시험결과

전기화학식 센서, 광이온화식 센서, 반도체식 센서의 직선성 시험결과 99.01 ~ 99.9%의 직선성으로 0.1 ~ 0.99%의 오차율을 나타내 정밀도 3%이내의 값을 보였다.

(가) 암모니아 센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
암모니아(NH ₃)	5.41	5.15	99.9 %
	11.1	10.3	
	16.7	15.5	
	22.3	20.6	
	28.0	25.8	

(나) 황화수소 센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
황화수소(H ₂ S)	1.02	1.09	99.9 %
	2.05	2.17	
	3.15	3.26	
	4.33	4.34	
	5.53	5.43	

(다) 광이온화 센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈)	0.92	1.02	99.9 %
	1.87	2.03	
	2.86	3.05	
	3.93	4.07	
	4.96	5.08	

(라) 반도체센서(결과값을 시그널값으로 표현)

- M01센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
일산화탄소(CO)	0	1.984	99.5 %
	15	13.25	
	30	28.55	
	50	63.25	
	100	100.8	

- M02센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈)	0	2.220	99.31 %
	5	20.6	
	10	65.18	
	15	128.2	
	20	155.2	

- M03센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈)	0	2.220	99.83 %
	5	45.8	
	10	100.6	
	15	139.9	
	20	171.8	

- M06센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
이소부틸렌(ISO-C ₇ H ₈)	0	2.220	99.95 %
	5	72.63	
	10	156.9	
	15	223.5	
	20	287.5	

- M04센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
메탄(CH ₄)	0	2.014	99.01 %
	500	18.9	
	1000	59.2	
	2000	182.5	
	3000	305.6	

- M05센서

대상가스	투입농도(ppm)	측정값	직선성
암모니아(NH ₃)	0	19.98	99.76 %
	20	40.72	
	30	55.66	
	50	93.80	
	100	170.2	

2. 10종까지의 개별 센서 탑재가 가능한 국산화 전자코 개발

금번 연구에서 개발한 김치 전자코는 반도체식 센서 6종, 전기 화학식 센서 3종, 광이온화 센서 1종으로 총 10종의 센서를 사용하였다. 각종 센서의 탑재를 위해 반도체식 매니폴드와 전기화학 및 광이온화식 매니폴드를 나눠 2개로 구성하였으며 관련 도면을 그림 3.43, 그림 3.44을 통해 나타내었다. 10종의 센서는 Plug & Play 형태로 구성되어 있는 시스템과 연계하여 센서의 탑재와 동시에 인식이 가능하도록 제품을 설계하였으며, 설계된 두 종류의 매니폴드 설치 사진 및 제품의 내부사진을 그림 3.45에 나타내었다.

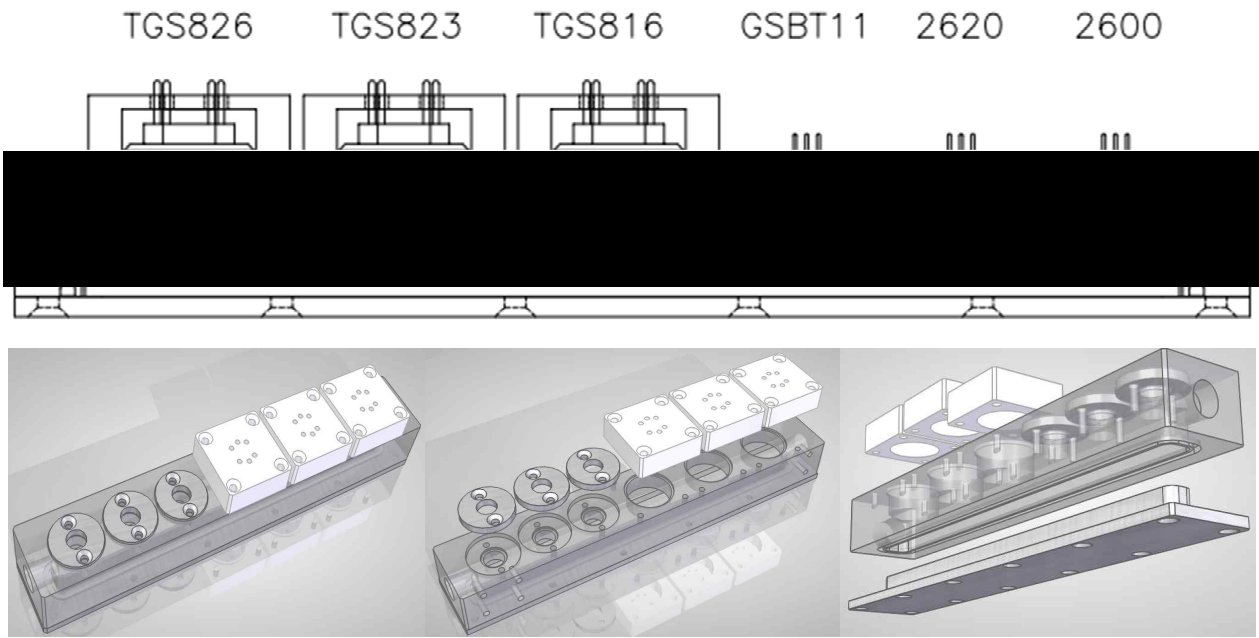


그림 3.43. 반도체식센서 매니폴드

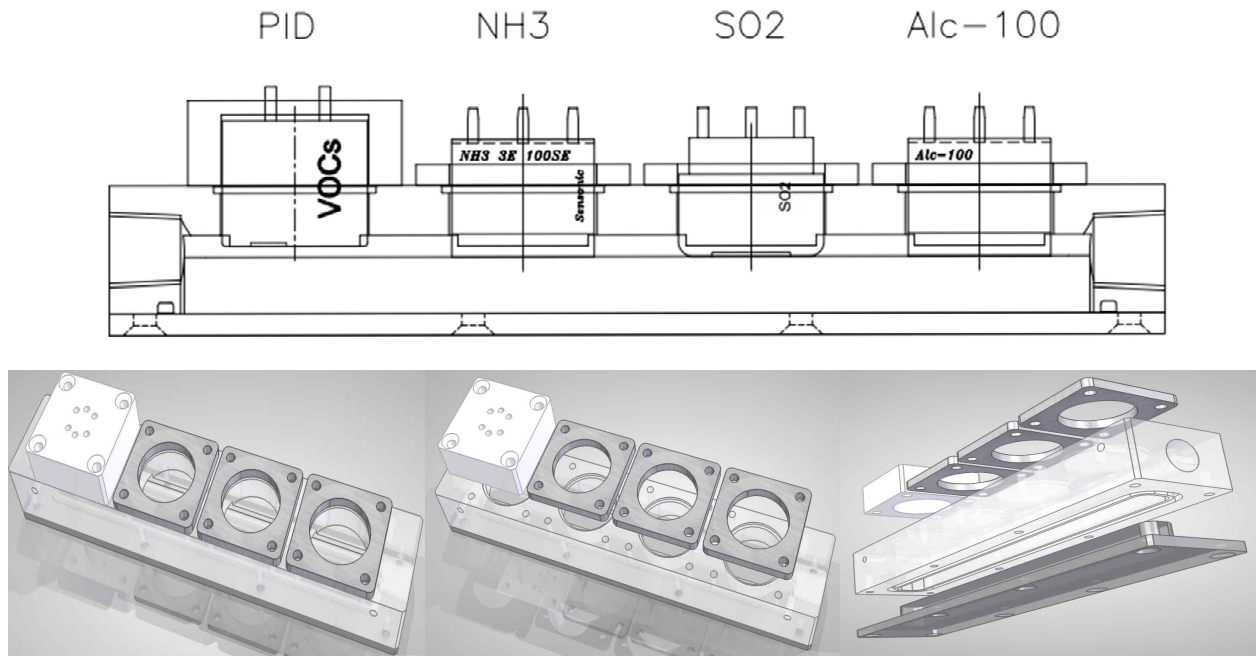


그림 3.44. 전기화학식 및 광이온화식 센서 매니폴드

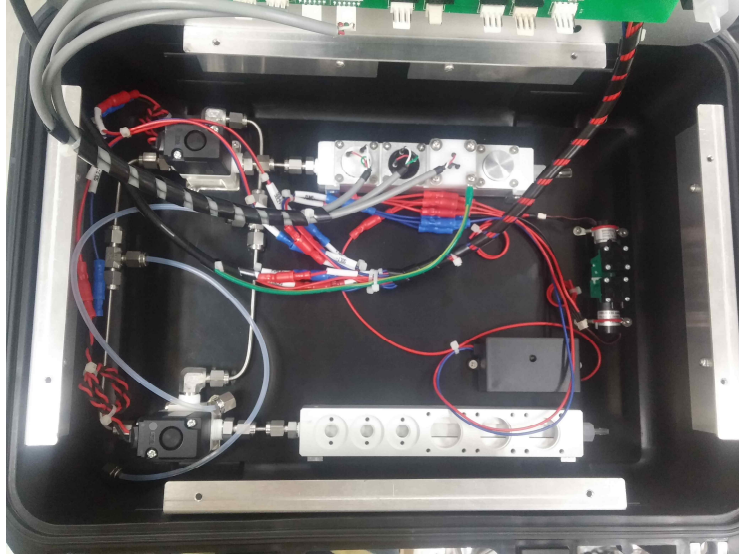


그림 3.45. 김치전자코 내부사진

개발된 김치 전자코의 외부 구성은 활성탄, 여과공기흡입구, 시료흡입구, 충전소켓, 환기구, 디스플레이, 전원버튼, USB 삽입구 등으로 구성되어 있으며 전체 외형은 H373×W414×D170 mm, 6.9kg의 휴대가 간편한 Size로 제작되었다(그림 3.46, 그림 3.47).

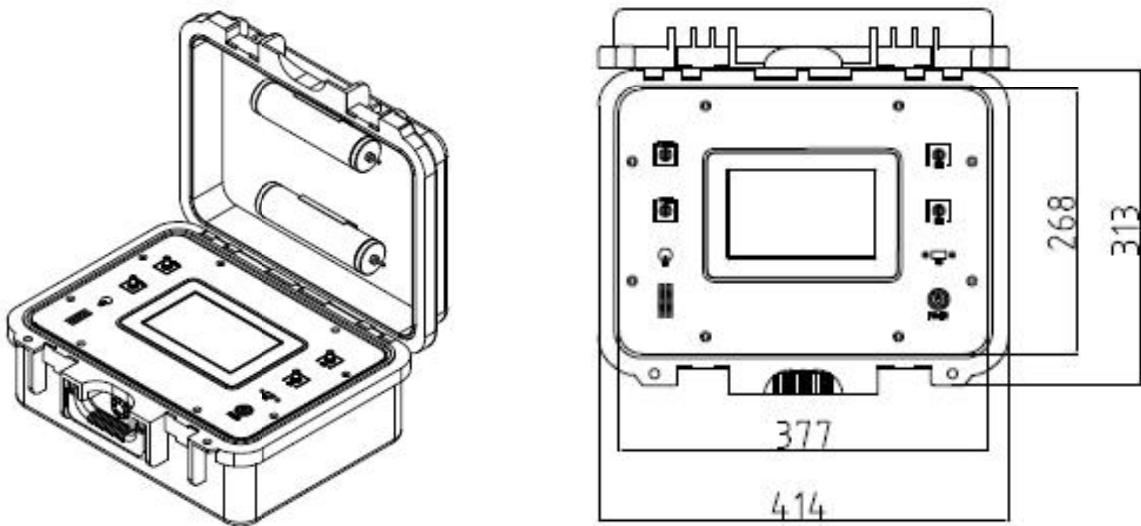


그림 3.46. 식품전자코 외형도면



그림 3.47. 식품전자코 각부 명칭

3. 식품분석을 위한 Database 구축

가. 전자코를 이용한 5개 업체의 김치 Database 구축

(1) 실험방법

5개 업체의 배추김치 및 총각김치에 대한 향미성분은 국내 보급형 전자코(Sensor type)로 측정하여 숙성정도에 관한 Database를 구축하였다. 마쇄한 시료 0.4 g을 1.6 L 전처리용기에 취한 다음 25°C Dry oven에서 5분간 정치시킨다. 김치향미 성분이 추출된 전처리 용기에 전자코 향기성분 주입라인을 연결하여 김치의 저장기간에 따른 향미성분 변화를 분석하였다. 이를 주성분분석(Principal component analysis; PCA)을 실행하여 제1주성분 값 및 제2주성분 값을 구하여 숙성된 김치의 향미패턴을 구분하였다.

(2) 실험결과

5개 업체의 배추김치 및 총각김치에 대해 10° C에서 7주 동안 숙성해 가면서 전자코로 분석한 향의 변화 반응값들과 관능평가 분석 자료값을 주성분 분석법을 이용하여 도출한 결과는 그림 3.48과 같다. 각 센서별 감응도로 김치의 저장기간에 따른 향기패턴에 대한 기여율을 구

하였다.

저장기간 동안 배추김치의 향미 변화율을 주성분 분석법을 이용하여 나타낸 결과, 제1주성분 값의 기여율은 64.16%이었고, 제2주성분 값의 기여율은 12.66% 이었다. 저장 0~3주차까지 연이은 저장 측정기간별로는 배추김치의 향미성분 구분이 어려웠지만 2주차별(0, 2, 4주)로는 구분이 뚜렷이 되는 것을 확인하였다. 배추김치의 향미 성분에 대한 관능평가를 주성분 분석법을 이용하여 나타낸 결과, 2주와 3주의 구분이 어려웠으나 나머지 저장기간의 관능평가에서는 변화가 뚜렷이 관찰되어 관능평가에서 2주차별로 구분이 뚜렷이 되는 것을 확인하였다.

저장기간 동안 총각김치의 향미 변화율을 주성분 분석법을 이용하여 나타낸 결과, 제1주성분 값의 기여율은 50.21%이었고, 제2주성분 값의 기여율은 16.30% 이었다. 총각김치의 경우 저장 0주 1주의 향미성분 구분이 되었지만 1주와 2주의 향미성분의 구분이 어려운 것으로 나타났다. 또한 2주차별(0, 2, 4주)로는 구분이 뚜렷이 되는 것을 확인하였다. 총각김치의 향미 성분에 대한 관능평가를 주성분 분석법을 이용하여 나타낸 결과, 0주와 1주의 구분이 어려웠으나 나머지 저장기간의 관능평가에서는 변화가 뚜렷이 관찰되어 숙성도 구분을 할 수 있었다. 이러한 결과로써 배추김치와 총각김치의 숙성 과정 중 생성되는 향미성분패턴을 전자코와 관능평가를 통하여 3그룹 이상으로 구분가능 하였으며, 이렇게 제시된 Database를 바탕으로 배추김치 및 총각김치의 숙성정도를 빠르게 예측할 수 있는 가능성을 알 수 있었다.

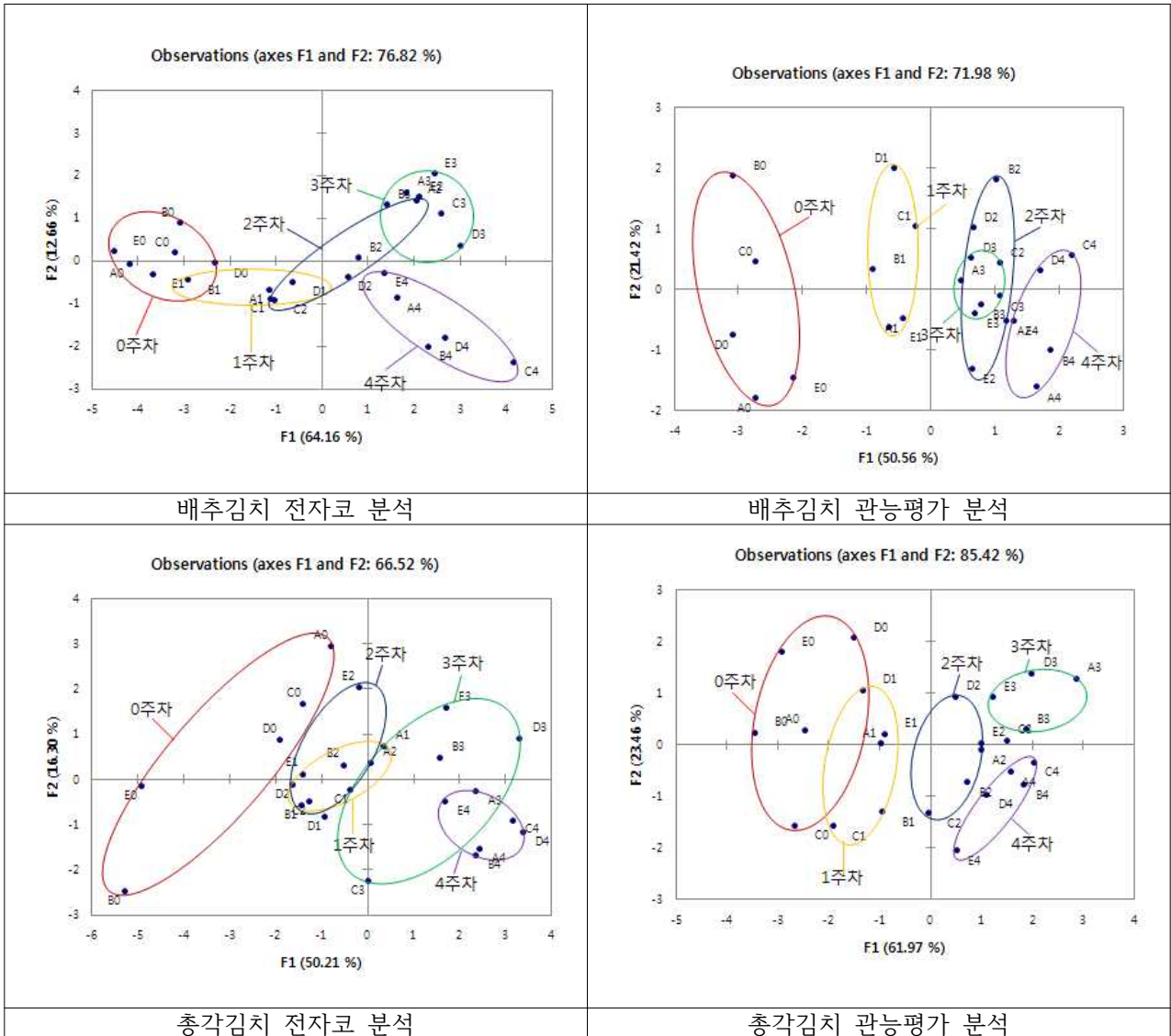


그림 3.48. 배추김치와 총각김치의 PCA 분석

나. 전자코를 이용한 5개 재료 Database 구축

(1) 실험방법

김치 재료로 많이 활용되고 있는 5가지 품목(멸치액젓, 멸치젓, 새우젓, 마늘, 생강)에 대한 Database구축을 위해 숙성정도에 따른 실험을 실시하였다. 실험은 시료 1g을 비닐백에 넣고 클린에어를 3L주입하여 희석한 뒤 실시하였으며 숙성정도에 대한 분석을 위해 초기 Control 시료(NEW)는 냉장보관하고 50°C에서 5일 숙성시킨 Sample(OLD1)과 50°C에서 2주간 숙성시킨 Sample(OLD2)을 각각 비교 분석하였다.

(2) 실험결과

(가) 멸치젓갈

100OU기준의 새젓갈과 숙성된 젓갈을 가지고 실험을 진행하였다. 데이터 출력은 Plus와 Minus로 구분하였으며 두값의 차이를 Delta값으로 정리하고 추출하였다. 또한 상관행렬분석을 하여 PCA로 나타내었다. 실험에 사용된 가스센서는 반도체식 센서 4개 전기화학식 센서 5개, 광이온화식 센서 1개로 구성하였으며, 10종의 센서를 함께 어레이한 것과, 반도체 센서만 따로 분리해서 측정한 두가지 조건의 실험을 실시하였다.

실험에 사용된 10종의 센서를 하나의 매니폴더에 함께 어레이하여 숙성전후의 멸치젓갈 향미실험을 진행하였다. 정확한 결과측정을 위해 멸치젓갈외에 황화수소 표준가스 5ppm과 이소부틸렌 표준가스 5ppm을 함께 분석하였다(표 3.10). 각 항목의 Plus와 Minus 측정값의 차를 구해 Delta값으로 표현하고 표 3.11에 Delta값을 따로 추출하여 정리하였으며, 새젓갈(NEW)과 숙성된 젓갈(OLD)의 상관행렬분석을 이용한 PCA결과를 그림 3.49를 통해 나타내었다. 시험결과 센서의 간섭영향으로 라이브러리 구축이 제대로 이루어지지 않아 반도체센서를 따로 분리하여 동일한 조건으로 재시험 하고 측정결과를 표 3.12 와 그림 3.50에 요약하였다. 반도체식 센서를 제외하였을 때 새젓갈과 숙성된 젓갈의 라이브러리 구축이 명확하게 나타남을 알 수 있었다.

표 3.11. 10종센서 Delta값 추출

시간	시료명	M01	M02	M03	M09	E01	E02	HCL E04	E10	E14	P01
13:44:43	H2S 표준 5ppm	20.5	315.4	19.5	151.5	0.007	0.578	0.002	0.383	0.634	0.047
13:57:06	이소부틸렌5ppm	33.1	315.4	32.5	11.2	0.002	0.014	0.002	0.015	0.148	0.756
14:15:22	멸치젓갈 NEW 1-1	-5.3	16.3	-4.4	-1.1	0.002	0.015	0.002	0.015	0.022	0.002
14:32:38	멸치젓갈 NEW 1-2	-3.8	31.8	-3.3	1.5	0.003	0.013	0.001	0.016	0.023	0.002
14:51:44	멸치젓갈 OLD 1-1	-5.6	8.2	-5.1	-2	0.002	0.014	0.001	0.014	0.02	0.003
15:11:08	멸치젓갈 OLD 1-2	-4.2	16.6	-3.8	-0.8	0.001	0.01	0.001	0.015	0.012	0.002

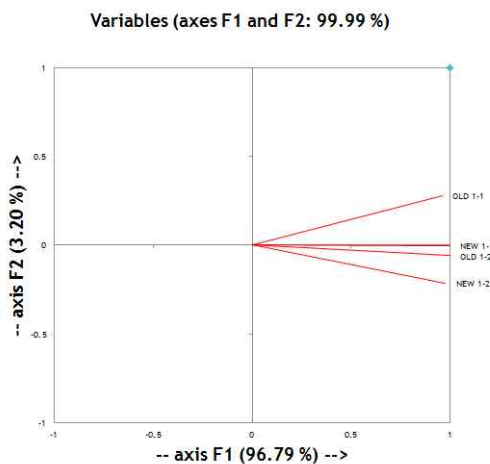


그림 3.49 멸치젓 PCA분석(10종센서)

표 3.12. 반도체식 센서 제외한 Delta값 추출 **황화수소**

시간	시료명	E01	E02	E04	E10	E14	P01
14:15:22	멀치젯갈 NEW 1-1	0.002	0.015	0.002	0.015	0.022	0.002
14:32:38	멀치젯갈 NEW 1-2	0.003	0.013	0.001	0.016	0.023	0.002
14:51:44	멀치젯갈 OLD 1-1	0.002	0.011	0.001	0.014	0.011	0.003
15:11:08	멀치젯갈 OLD 1-2	0.001	0.01	0.001	0.015	0.012	0.002

알콜센서

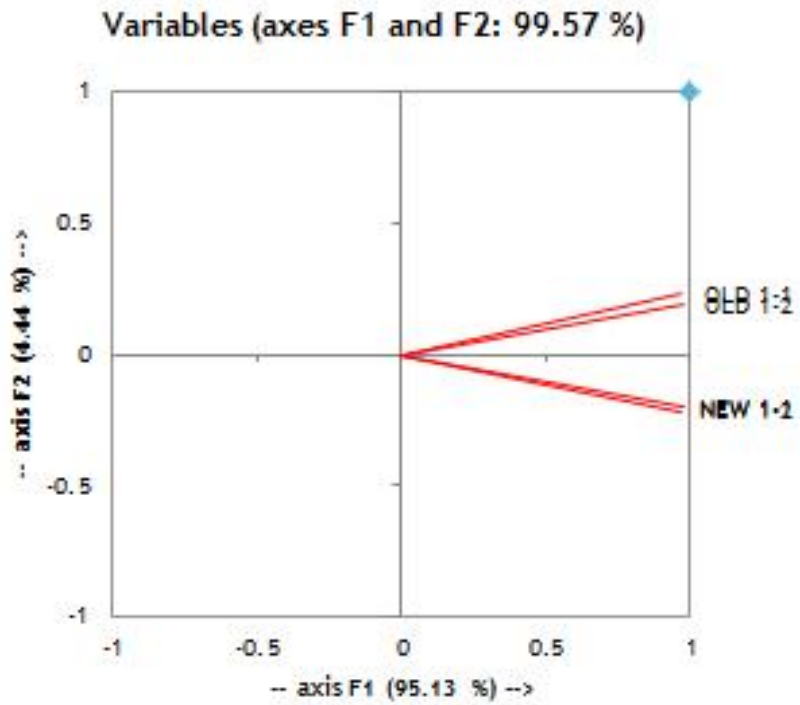


그림 3.50 멀치젯 PCA분석(전기화학식, 광이온화식)

표 3.10. 멀치젯갈 실험(반도체식, 전기화학식, 광이온화식)

Time	시료명	M01			M02			M03			M09			E01			E02			E04			E10			E14			P01		
		Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta	Plus	Minus	Delta
13:40:33	클린에어1	0	2.2	-2.2	31.5	0	31.5	0.1	1.6	-1.5	1.5	2.1	-0.6	0.028	0.023	0.005	0.018	0.009	0.009	0.172	0.17	0.002	0.022	0.005	0.017	0.163	0.1	0.063	0.093	0.086	0.007
13:41:58	클린에어2	0	6.7	-6.7	3.6	0	3.6	0	5.4	-5.4	0.4	3.1	-2.7	0.024	0.016	0.008	0.02	0.007	0.013	0.172	0.17	0.002	0.022	0.006	0.016	0.147	0.115	0.032	0.087	0.081	0.006
13:43:11	클린에어3	0	4.7	-4.7	15.9	0	15.9	0	3.9	-3.9	0.9	2.6	-1.7	0.019	0.016	0.003	0.022	0.007	0.015	0.172	0.17	0.002	0.02	0.005	0.015	0.123	0.11	0.013	0.083	0.081	0.002
13:44:43	H2S 표준 5ppm	20.5	0	20.5	315.6	0.2	315.4	19.5	0	19.5	151.5	0	151.5	0.029	0.022	0.007	0.595	0.017	0.578	0.172	0.17	0.002	0.391	0.008	0.383	0.763	0.129	0.634	0.134	0.087	0.047
13:46:32	클린에어1	0	5.6	-5.6	16.3	2.5	13.8	0	4.6	-4.6	1.6	3.7	-2.1	0.024	0.017	0.007	0.053	0.012	0.041	0.171	0.17	0.001	0.052	0.021	0.031	0.203	0.118	0.085	0.093	0.083	0.01
13:47:46	클린에어2	0	6.9	-6.9	0.8	0.1	0.7	0	5.7	-5.7	0	4.1	-4.1	0.016	0.014	0.002	0.026	0.01	0.016	0.172	0.17	0.002	0.029	0.015	0.014	0.126	0.111	0.015	0.083	0.081	0.002
13:49:32	클린에어3	0	6.3	-6.3	2.5	0	2.5	0	5.5	-5.5	0.2	3.6	-3.4	0.018	0.014	0.004	0.018	0.005	0.013	0.172	0.17	0.002	0.026	0.013	0.013	0.118	0.103	0.015	0.086	0.08	0.006
13:55:47	클린에어4	0	6.7	-6.7	2.2	0.1	2.1	0	5.5	-5.5	0.2	3.2	-3	0.027	0.016	0.011	0.018	0.004	0.014	0.172	0.17	0.002	0.023	0.009	0.014	0.116	0.098	0.018	0.091	0.081	0.01
13:57:06	이소부틸렌 5ppm	33.1	0	33.1	315.4	0	315.4	32.5	0	32.5	12.7	1.5	11.2	0.017	0.015	0.002	0.02	0.006	0.014	0.172	0.17	0.002	0.023	0.008	0.015	0.256	0.108	0.148	0.837	0.081	0.756
13:58:20	클린에어1	0	5.5	-5.5	46.9	31	15.9	0.1	4.9	-4.8	0.4	3.1	-2.7	0.017	0.015	0.002	0.02	0.008	0.012	0.172	0.17	0.002	0.025	0.009	0.016	0.252	0.133	0.119	0.731	0.088	0.643
14:02:05	클린에어2	0	5.8	-5.8	7.2	0	7.2	0	4.9	-4.9	0.7	3	-2.3	0.029	0.018	0.011	0.02	0.005	0.015	0.172	0.17	0.002	0.022	0.009	0.013	0.128	0.102	0.026	0.093	0.082	0.011
14:04:02	클린에어3	0	6.4	-6.4	4.4	0	4.4	0	5.4	-5.4	0.5	3.2	-2.7	0.024	0.017	0.007	0.02	0.006	0.014	0.172	0.17	0.002	0.024	0.009	0.015	0.126	0.099	0.027	0.089	0.081	0.008
14:13:36	클린에어4	0	5.4	-5.4	12.1	0	12.1	0	4.6	-4.6	0.8	2.8	-2	0.029	0.02	0.009	0.018	0.006	0.012	0.172	0.17	0.002	0.024	0.003	0.021	0.117	0.098	0.019	0.092	0.083	0.009
14:15:22	멀치젯갈 NEW 1-1	0	5.3	-5.3	16.3	0	16.3	0	4.4	-4.4	1.4	2.5	-1.1	0.02	0.018	0.002	0.023	0.008	0.015	0.172	0.17	0.002	0.023	0.008	0.015	0.119	0.097	0.022	0.084	0.082	0.002
14:17:11	클린에어1	0	6.7	-6.7	1.4	0	1.4	0	5.6	-5.6	0.4	3.3	-2.9	0.025	0.017	0.008	0.021	0.009	0.012	0.172	0.17	0.002	0.021	0.008	0.013	0.115	0.095	0.02	0.089	0.082	0.007
14:18:34	클린에어2	0	6.7	-6.7	0.3	0.4	-0.1	0.1	5.6	-5.5	0.3	3.2	-2.9	0.02	0.016	0.004	0.019	0.008	0.011	0.172	0.171	0.001	0.02	0.008	0.012	0.117	0.096	0.021	0.085	0.08	0.005
14:28:32	클린에어3	0	5.8	-5.8	4.2	0	4.2	0	5.2	-5.2	0.5	3	-2.5	0.029	0.019	0.01	0.02	0.003	0.017	0.172	0.171	0.001	0.022	0.004	0.018	0.115	0.097	0.018	0.092	0.082	0.01
14:31:27	클린에어4	0	5.5	-5.5	10.8	0	10.8	0	4.7	-4.7	0.9	3	-2.1	0.021	0.018	0.003	0.018	0.008	0.01	0.171	0.17	0.001	0.025	0	0.025	0.113	0.097	0.016	0.085	0.082	0.003
14:32:38	멀치젯갈 NEW 1-2	0.1	3.9	-3.8	31.8	0	31.8	0	3.3	-3.3	3.5	2	1.5	0.02	0.017	0.003	0.019	0.006	0.013	0.171	0.17	0.001	0.022	0.006	0.016	0.119	0.096	0.023	0.084	0.082	0.002
14:34:36	클린에어1	0	5.9	-5.9	4.4	0	4.4	0	5.3	-5.3	0.3	3.1	-2.8	0.024	0.017	0.007	0.02	0.006	0.014	0.172	0.17	0.002	0.023	0.008	0.015	0.114	0.101	0.013	0.089	0.081	0.008
14:43:07	클린에어2	0	5.6	-5.6	7.1	0	7.1	0	4.8	-4.8	0.6	2.9	-2.3	0.029	0.02	0.009	0.018	0.004	0.014	0.172	0.171	0.001	0.02	0.007	0.013	0.115	0.101	0.014	0.092	0.083	0.009
14:46:41	클린에어3	0	6.1	-6.1	7.3	0.5	6.8	0	5	-5	0.4	2.9	-2.5	0.024	0.018	0.006	0.017	0.007	0.01	0.172	0.171	0.001	0.02	0.007	0.013	0.109	0.1	0.009	0.088	0.082	0.006
14:50:26	클린에어4	0	6.2	-6.2	5.6	0	5.6	0	5.3	-5.3	0.6	3.1	-2.5	0.028	0.019	0.009	0.02	0.006	0.014	0.172	0.17	0.002	0.018	0	0.018	0.114	0.101	0.013	0.091	0.082	0.009
14:51:44	멀치젯갈 OLD 1-1	0	5.6	-5.6	8.4	0.2	8.2	0	5.1	-5.1	0.9	2.9	-2	0.018	0.016	0.002	0.02	0.006	0.014	0.172	0.171	0.001	0.021	0.007	0.014	0.118	0.098	0.02	0.083	0.08	0.003
14:53:27	클린에어1	0	6.1	-6.1	6.3	0.1	6.2	0	5.2	-5.2	0.6	3	-2.4	0.022	0.017	0.005	0.018	0.008	0.01	0.172	0.17	0.002	0.021	0.007	0.014	0.115	0.1	0.015	0.087	0.081	0.006
14:56:50	클린에어2	0	5.4	-5.4	10.4	0	10.4	0	4.5	-4.5	0.7	2.7	-2	0.027	0.018	0.009	0.021	0.002	0.019	0.172	0.171	0.001	0.023	0.007	0.016	0.119	0.103	0.016	0.09	0.082	0.008
15:09:57	클린에어3	0	6.3	-6.3	3.1	0	3.1	0	5.4	-5.4	0.3	3.1	-2.8	0.028	0.018	0.01	0.018	0.007	0.011	0.172	0.171	0.001	0.022	0.006	0.016	0.118	0.099	0.019	0.091	0.081	0.01
15:11:08	멀치젯갈 OLD 1-2	0	4.2	-4.2	16.6	0	16.6	0	3.8	-3.8	1.5	2.3	-0.8	0.019	0.018	0.001	0.019	0.009	0.01	0.172	0.171	0.001	0.024	0.009	0.015	0.111	0.099	0.012	0.083	0.081	0.002

(나) 멸치액젓

멸치액젓의 Database 구축을 위해 멸치액젓 새제품과 숙성된제품을 가지고 실험을 실시하였다. 비닐백에 멸치액젓 1g을 넣은 후 Clean Air 3L를 주입하여 희석한 뒤 측정하였다. 표 3.13에 측정결과를 나타내었으며 그림 3.51, 그림 3.52에 상관행렬을 통한 PCA 분석결과를 요약하였다. 시험결과 멸치액젓의 새제품과 숙성정도에 따른 제품(50°C 5일, 2주)의 라이브러리 구축이 이루어져 Database를 확보할 수 있었다.

표 3.13. 멸치액젓 실험결과

	NEW2_1	NEW2_2	NEW2_3	OLD3_1	OLD3_2	OLD3_3
M01	61	58.8	60.8	45.6	47.1	46
M02	61.4	58	59.8	43.3	45.4	44.2
M03	102.1	106	108.4	77.9	84.3	83.1
M04	24.8	24.8	25.2	20.9	21.4	21.3
M09	177.9	184.3	188.8	147.2	154.4	140
M12	55.2	59.4	58.1	51.5	51.4	47.6
E01	9.7	10	10.2	8.1	8.1	8.4
E02	0	1.2	1.3	0.6	0.9	1
E14	42.3	19.2	23.4	15.5	18	16.7
P01	107.3	134.6	144.2	66.8	66.1	52.6

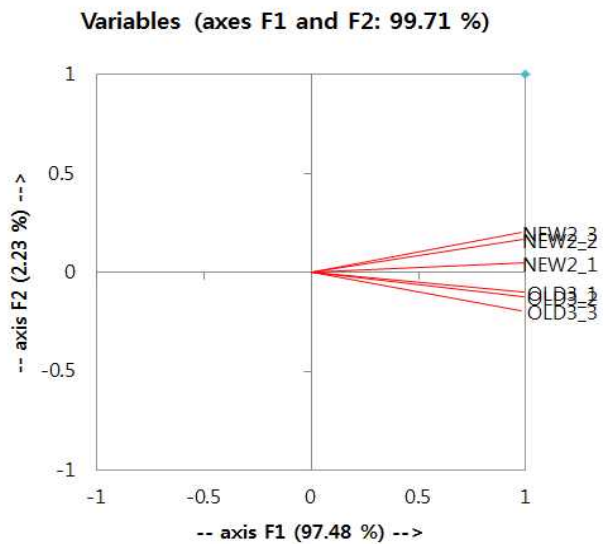
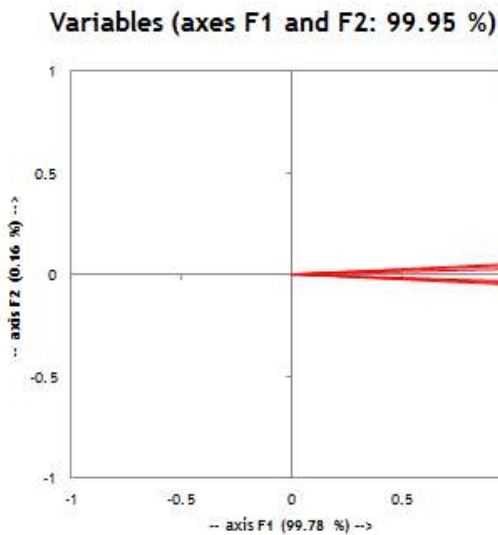


그림 3.51 멸치액젓 PCA분석(NEW, 50°C 5일) 그림 3.52 멸치액젓 PCA분석(NEW, 50°C 2주)

(다) 새우젓

새우젓 실험역시 새제품과 숙성된제품(50℃에서 5일, 2주)을 가지고 진행하였으며 비닐백에 새우젓 1g을 넣고 Clean Air 3L로 희석한 뒤 측정을 실시하였다. 표 3.14 에 측정데이터를 나타내었으며 그림 3.53 에 PCA분석결과를 요약하였다. 시험결과 새제품과 숙성정도에 따라 서로 다른 라이브러리를 구축함으로써 Database를 확보할 수 있었다.

표 3.14. 숙성정도에 따른 새우젓 분석결과

	NEW_1	NEW_2	NEW_3	OLD1_1	OLD1_2	OLD1_3	OLD2_1	OLD2_2	OLD2_3	OLD2_4	OLD2_5	OLD2_6
M01	21.3	15.6	43.1	14.8	14.7	19	46.7	79.6	56.6	38	47.3	43.5
M02	156.3	147.4	209.5	127.1	140.2	156	280.2	291.2	283.8	266	270.9	259.9
M03	35.8	23.4	55.3	19.5	20.1	25.5	49.1	83.7	58.3	36.7	48	44.3
M04	21.6	13.3	35	10.5	10.5	15.1	37.4	62.8	46.2	32.8	40	37.6
M09	148.3	126.4	184.9	95.6	108.3	127.4	213.3	282	239.6	192	219.3	206.7
M12	17.3	14.3	29.5	11.6	12	15.1	58.6	96.6	68	51.4	59.6	58.1
E01	1.3	0.3	6.8	2	0.8	4.1	141.3	324.8	206.9	139.6	166.4	159.2
E02	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
E14	2.6	1	4.8	0.9	8.2	0.9	5.7	4	2.4	1.5	2.1	2.1
P01	47.2	31.6	87.7	13.2	20.1	26.3	60.9	122.4	94.1	20.1	49.7	38.2

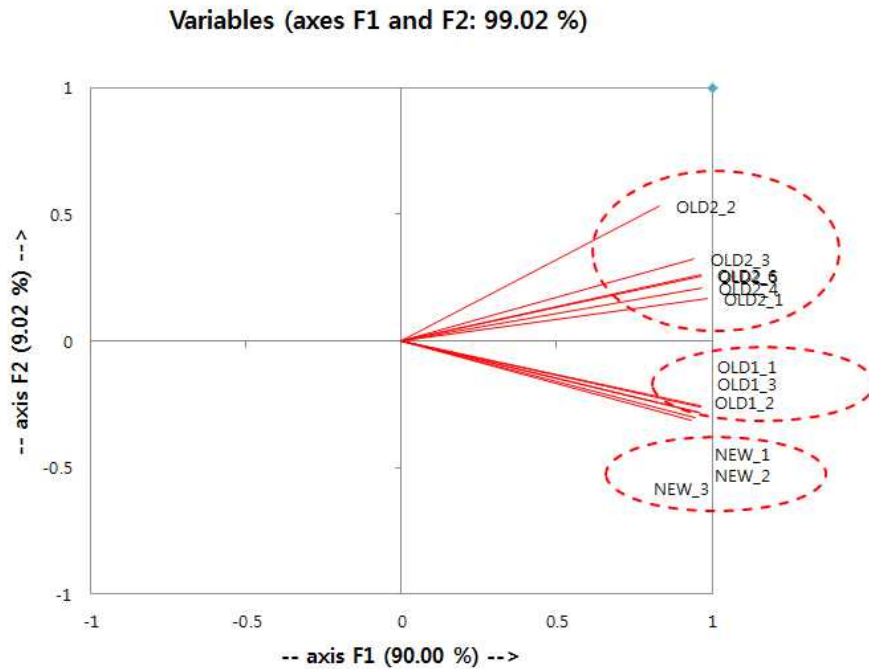


그림 3.53. 숙성정도에 따른 새우젓의 PCA분석

(라) 마늘

마늘실험은 새제품과 50℃에서 2주간 숙성시킨 제품을 가지고 진행하였다. 시료의 균질화를 위해 비닐백에 간마늘 1g을 넣은 후 Clean air 3L를 넣어 희석한뒤 분석하였다. 표 3.15 에 측정데이터를 나타내었으며 상관행렬을 통한 PCA 결과를 그림 3.54 에 나타내었다. 시험결과 NEW와 OLD간의 라이브러리 구축이 명확히 나타나 마늘의 숙성정도에 따른 Database를 확보할 수 있었다.

표 3.15. 숙성정도에 따른 마늘의 분석결과

	NEW1_1	NEW1_2	NEW1_3	NEW1_4	NEW1_5	OLD2_1	OLD2_2	OLD2_3	OLD2_4
M01	63.3	59.2	60.1	70.9	59.8	40.2	34.9	43.6	39.9
M02	60.3	56.4	57.5	68.9	57.2	38.2	31.9	40.9	37.3
M03	106.9	101.2	110.5	116	109.6	68.9	68.8	83.5	71.8
M04	35	32.4	34	37	34.1	22	19.1	25.3	23.3
M09	178.7	169.1	174.3	184.7	185.8	144	149.9	159.7	139.2
M12	72.9	59	59.1	70.3	65.2	45	44.4	49.2	44.1
E01	9.7	9	8.9	9.6	8.8	6.9	6.8	6.6	5.9
E02	16	14.3	15	16.9	16.8	15.6	11.7	16	10.9
E14	79.7	77.3	80.4	90.8	90.6	62	60	58.7	58.8
P01	124.1	124.3	124.2	129.3	128.8	102.1	108.3	109	110

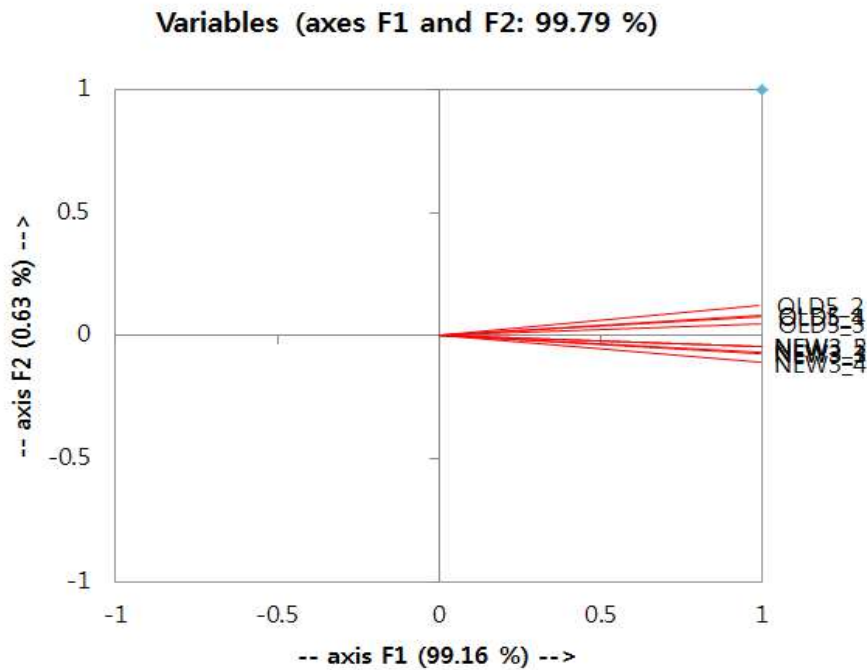


그림 3.54 숙성정도에 따른 마늘의 PCA분석

(마) 생강

생강역시 다른 재료들과 마찬가지로 새제품과 50℃에서 2주간 숙성시킨 2가지 제품을 가지고 분석을 진행하였다. 표 3.16에 분석결과를 나타내었으며 그림 3.55를 통해 PCA결과를 요약하였다. 시험결과 생강역시 새제품과 숙성된 제품과의 라이브러리 구축이 명확하게 나타나 Database를 확보할 수 있었다.

표 3.16. 숙성정도에 따른 생강의 분석결과

	NEW_1	NEW_2	NEW_3	OLD_1	OLD_2	OLD_3
M01	110.6	110.2	106.4	120.9	120.9	121.4
M02	140.4	140.5	136.7	152.7	153.2	153.4
M03	186.4	186.2	181.3	200.9	200.4	201.4
M04	85.6	86	82.8	93.5	94.2	94.2
M09	294.4	276.9	272.5	300.5	291.7	294
M12	105	101.4	98.5	114.1	114.2	116.3
E01	6.2	8	7.7	6.5	5.6	5.1
E02	2.1	1.8	1.4	2.2	2	1.9
E14	26.7	24.9	20.8	29.1	29	29.8
P01	111.5	109.9	98.4	135.1	130.2	134.9

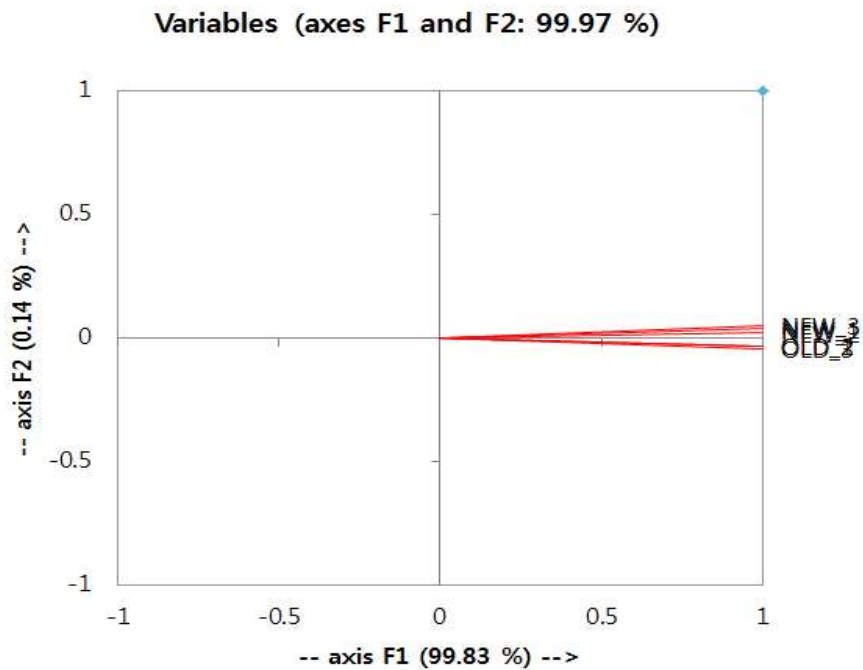


그림 3.55. 숙성정도에 따른 생강의 PCA분석

전자코를 이용해 김치제조에 주로 사용되는 부재료인 새우젓, 멸치젓, 생강, 마늘의 숙성정도에 따른 측정값을 표 3.17을 통해 정리하였으며 그림 3.56에 PCA분석 결과를 요약하였다. 그림 3.56에 나타난 바와 같이 각 재료마다 라이브러리 구축이 되었으며 각 재료의 라이브러리안에서 숙성정도에 따른 구분이 가능함을 확인 하여 각 재료별 숙성정도에 따른 Database를 확보하였다.

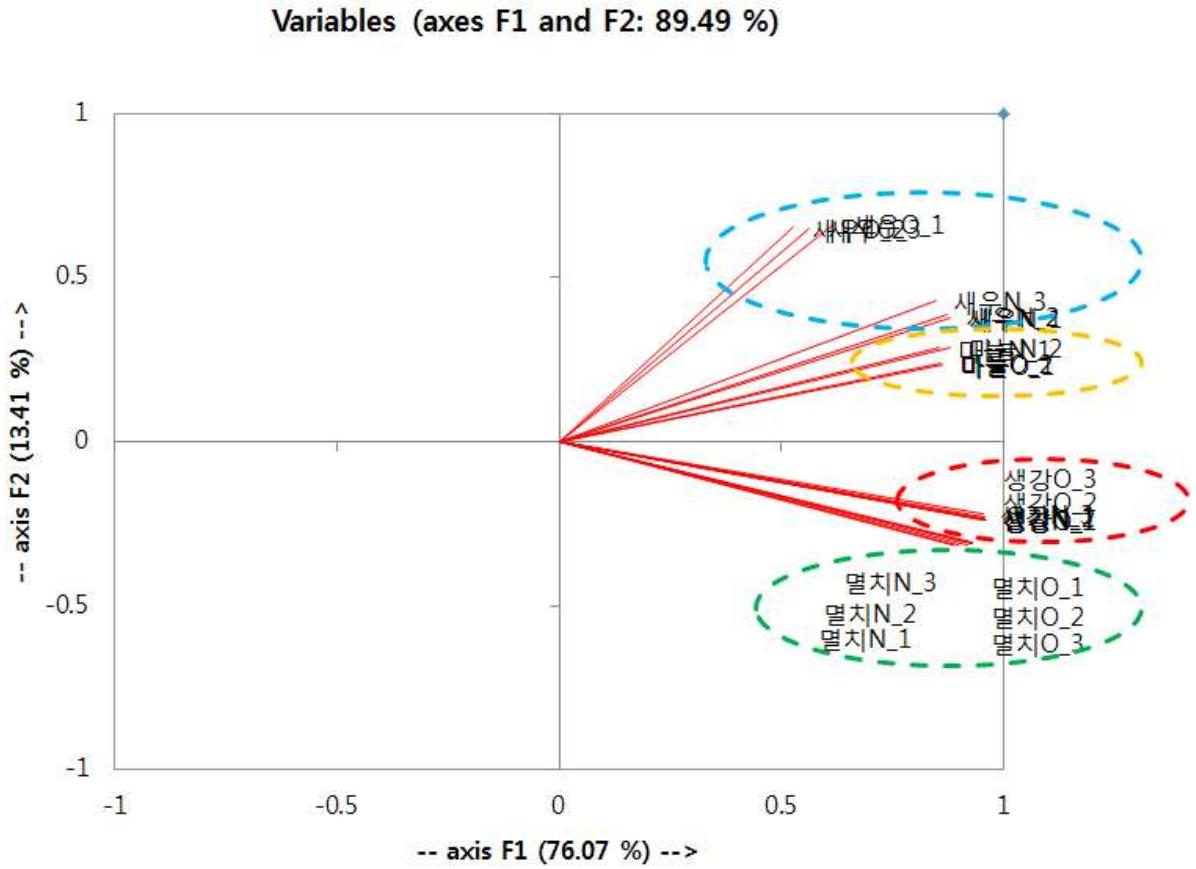


그림 3.56 각 재료별 PCA분석을 통한 라이브러리 구축

표 3.17. 재료별 숙성정도에 따른 전자코 측정값

	멸치 N_1	멸치 N_2	멸치 N_3	멸치 O_1	멸치 O_2	멸치 O_3	새우 N_1	새우 N_2	새우 N_3	새우 O_1	새우 O_2	새우 O_3	마늘 N_1	마늘 N_2	마늘 O_1	마늘 O_2	생강 N_1	생강 N_2	생강 N_3	생강 O_1	생강 O_2	생강 O_3
M01	61	58.8	60.8	45.6	47.1	46	35.4	37.6	40.5	98.8	100.4	95.3	66.5	62.9	68.9	61.7	110.6	110.2	106.4	120.9	120.9	121.4
M02	61.4	58	59.8	43.3	45.4	44.2	168.7	159.7	171.7	278.6	250.8	236	245.2	238.3	248.9	241.9	140.4	140.5	136.7	152.7	153.2	153.4
M03	102.1	106	108.4	77.9	84.3	83.1	56.8	57.6	56.2	120.7	118.3	110.5	107.5	111.9	120.8	111.5	186.4	186.2	181.3	200.9	200.4	201.4
M04	24.8	24.8	25.2	20.9	21.4	21.3	13.8	16.2	16.5	37.2	41.2	35.4	31.6	30.4	37	33	85.6	86	82.8	93.5	94.2	94.2
M09	177.9	184.3	188.8	147.2	154.4	140	145.4	134.5	133.7	246.8	228.9	217.1	188	190.3	203.4	198.3	294.4	276.9	272.5	300.5	291.7	294
M12	55.2	59.4	58.1	51.5	51.4	47.6	43.2	41.2	40.8	101	95	89.5	94.6	91.4	95.3	92.2	105	101.4	98.5	114.1	114.2	116.3
E01	9.7	10	10.2	8.1	8.1	8.4	7.5	10	12.6	265.6	300.8	266.5	10.1	9.8	9.4	7.6	6.2	8	7.7	6.5	5.6	5.1
E02	0	1.2	1.3	0.6	0.9	1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	15.2	14.6	22.6	19.5	2.1	1.8	1.4	2.2	2	1.9
E14	42.3	19.2	23.4	15.5	18	16.7	2.3	2.9	2.9	5.9	4.9	4.4	83.6	74.3	95.6	90.4	26.7	24.9	20.8	29.1	29	29.8
P01	107.3	134.6	144.2	66.8	66.1	52.6	32.6	27.2	26.1	114.9	153.8	134.1	149.2	119	167.3	165.2	111.5	109.9	98.4	135.1	130.2	134.9

4. 전송률 95% 이상의 고신뢰 유무선 통신 모듈이 탑재된 네트워크 기반 공정 모니터링용 전자코 개발

가. WCDMA 시스템 개요

1955년 ITU는 세계적으로 2GHz대의 공통된 주파수와 유·무선 통합에 의한 통일된 이동성 관리기능을 이용하면서 고품질의 음성 및 영상/고속서비스를 하나의 단말기로 가능하도록 함과 동시에 Global Roaming을 목표로 한 국제적 이동통신(International Mobile Telecommunication)을 구축한다는 의미에서 IMT-2000으로 명명하였다. IMT-2000은 하나의 단말기로, 전세계 어디서나, 누구하고나 어떠한 형태의 통신도 가능하게 해주는 소비자 요구에 부합하는 다양한 멀티 서비스를 제공한다. 이러한 IMT-2000의 계획이 진행되던 무렵, 미국에서 2GHz 대역을 사업자에게 할당해버리면서 전세계 글로벌 로밍이 무산되었다. 이에 유럽과 일본은 3GPP라는 컨소시엄을 결성하고 UMTS(Universal Mobile Telecommunications System) 및 WCDMA를 표준화 하였다.

이렇게 3GPP에 의해 IMT-2000의 표준 기술로 제안된 WCDMA 시스템의 망은 기존 GSM 기반의 네트워크에 무선 구간의 단말기와 기지국간의 액세스(Access) 방식으로 CDMA 방식을 이용하여 적용한 것이다. WCDMA 시스템에서 기지국과의 통신은 하나의 주파수당 5MHz의 대역폭을 사용하는 광대역 CDMA 방식으로 접속한다. 기지국은 셀 커버리지 및 서비스 종류에 따라 매크로(Macro), 마이크로(Micro), 피코(Pico) 형태의 기지국으로 분류되며 기지국 제어기와 E1이나 STM-1급의 전송로로서 연결된다. 이 후에 서비스 및 베어러의 종류에 따라 서킷(Circuit) 서비스는 MSC(Mobile Switching Center)를 경유하고 패킷(Packet) 서비스는 SGSN(Serving GPRS Service Node)을 경유하여 과금을 위한 서버 및 인증센터(Authentication Center)와 연결되어 서비스를 제공하게 된다.

그림 3.57 에 시스템의 인터페이스를 나타내었다. 크게 액세스 망과 코어망으로 구분되며 액세스망은 단말기 및 Node-B라고 하는 기지국과 기지국 제어기인 RNC(Radio Network Controller)로 구성되어 있다. 3GPP 규격에서는 시스템간 인터페이스를 다음과 같이 정의한다.

- Un Interface : 단말기와 기지국 사이의 무선 인터페이스
- Iub Interface : 기지국 제어기와 기지국 사이의 인터페이스
- Iur Interface : 기지국 제어기간 인터페이스
- Iu Interface : 액세스 망과 코어 망 사이의 인터페이스

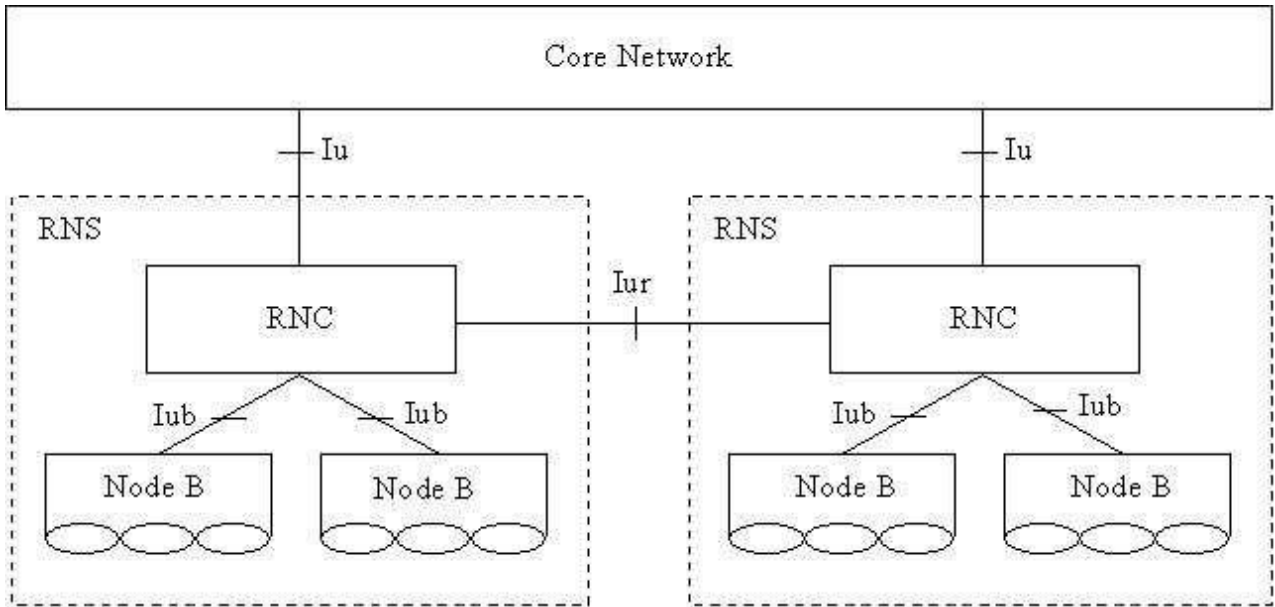


그림 3.57. WCDMA 인터페이스 구조

나. WCDMA 전송방식

WCDMA 단말기는 NTmore사의 NTWE-310 장치를 사용하였으며, TCP/IP를 이용하여 서버로 데이터를 전송하였다. 제어형식은 제조사에서 제공하는 AT Command방식을 사용하였다.

(1) TCP/IP 제어

TCP/IP 제어에 필요한 명령어를 표 3.18을 통해 요약하였다.

표 3.18 TCP/IP 제어 Command

Indication	Description
*PPPOPENING	PPP 접속이 시도 중임을 알림.
*PPPOPENED	PPP 접속이 완료되었음을 알림.
*PPPOPENFAIL	PPP 접속이 실패되었음을 알림.
*PPPCLOSING	PPP 접속이 해제 중임을 알림.
*PPPCLOSED	PPP 접속이 해제되었음을 알림.
*TCPCONNECTING	Socket 접속이 시도 중임을 알림.
*TCPCONNECTED	Socket 접속이 완료되었음을 알림.
*TCPCONNECTFAIL	Socket 접속이 실패되었음을 알림.
*TCPDISCONNECTING	Socket 접속이 해제 중임을 알림.
*TCPDISCONNECTED	Socket 접속이 해제되었음을 알림.
*DATACON	실제 망으로 PPP 접속이 시도되었음을 알림.
*DATAREL	실제 망으로부터 PPP 가 해제되었음을 알림.
*DORENT	Dormant 상태에 진입되었음을 알림.
*DOREXIT	Dormant 상태가 해제되었음을 알림.

(2) TCP/IP 접속에 필요한 주요 명령어

(가) PPP 접속시도 명령 (PPPOP)

TCP/IP 서비스를 이용하기 위해 PPP 접속을 시도하기 위한 명령어로 “AT*NET*ONEGO” 명령을 이용하여, ONEGO 값이 ‘1’ 로 설정된 상태에서, Destination Server의 IP 및 Port 정보가 Invalid 한 값이면, Socket 접속을 시도하지 않고, PPP 접속 성공 후, 바로 PPP 접속이 해제된다. Response의 <value>의 앞에는 스페이스(0x20) 가 붙는다.

표 3.19 PPP 접속시도 명령 (PPPOP)

Request	AT*NET*PPPOP
Response	*NET*PPPOP: <value>
Parameter	<value> 0: PPP가 연결되지 않은 상태에서 서버접속이 시도된 경우 1: PPP 접속이 완료된 경우, 2: PPP 접속 정상시도 되었음을 알림.
관련 Indication	*DATACON : Data 접속이 시도되었음을 알림. *PPPOPENING : PPP 접속이 시도되었음을 알림. *PPPOPENED : PPP 접속이 완료되었음을 알림. *PPPOPENFAIL : PPP 접속이 실패하였음을 알림. *DORENT *DOREXIT

(나) PPP 접속해제 명령 (PPPCL)

PPP 접속을 해제하기 위한 명령어로, Socket 접속이 되어 있는 상태에서 해당 명령 실행 시, 모뎀은 현재 연결되어 있는 Socket 접속을 종료하고, PPP 접속을 해제한다. Response의 <value>의 앞에는 스페이스(0x20) 가 붙는다.

표 3.20. PPP 접속해제 명령 (PPPCL)

Request Response	AT*NET*PPPCL *NET*PPPCL: <value>
Parameter	<value> 0: PPP 가 연결되지 않은 상태에서 PPP 접속 해제를 시도한 경우. 1: PPP 접속 해제 완료된 경우. 2: PPP 접속 해제 정상 시도되었음을 알림.
관련 Indication	*PPPCLOSING : PPP 접속 해제 중임을 알림. *DATAREL : Data 접속이 끊김을 알림. *PPPCLOSED : PPP 접속이 해제되었음을 알림. *DORENT *DOREXIT

(다) Socket 접속시도 명령 (SOCKOP)

TCP/IP 서비스를 이용하기 위해 특정 서버에 접속을 시도하기 위한 명령으로, 모뎀은 Socket 접속을 최대 10초 동안 시도하게 되며, 10초가 되면, 더 이상 Socket 접속을 시도하지 않는다. Response의 <value>의 앞에는 스페이스(0x20) 가 붙는다.

표 3.21. Socket 접속시도 명령 (SOCKOP)

Request Response	AT*NET*SOCKOP *NET*SOCKOP: <value>
Parameter	<value> 0: PPP 가 연결되지 않은 상태에서 서버 접속이 시도된 경우 1: Socket 접속 완료된 경우 2: Socket 접속 정상 시도 되었음을 알림
관련 Indication	*TCPCONNECTING : Socket 접속이 시도되었음을 알림. *TCPCONNECTED : Socket 이 접속되었음을 알림. *TCPCONNECTFAIL : Socket 접속이 실패하였음을 알림. *DORENT *DOREXIT

(라) Socket 접속해제 명령 (SOCKCL)

현재 연결된 Socket 접속을 해제하기 위한 명령으로, Response의 <value>의 앞에는 스페이스 (0x20) 가 붙는다.

표 3.22. Socket 접속해제 명령 (SOCKCL)

Request	AT*NET*SOCKOP
Response	*NET*SOCKOP: <value>
Parameter	<value> 0: PPP 가 연결되지 않은 상태에서 서버 접속이 시도된 경우 1: Socket 접속 완료된 경우 2: Socket 접속 정상 시도 되었음을 알림
관련 Indication	*TCPCONNECTING : Socket 접속이 시도되었음을 알림. *TCPCONNECTED : Socket 이 접속되었음을 알림. *TCPCONNECTFAIL : Socket 접속이 실패하였음을 알림. *DORENT *DOREXIT

(마) 데이터 전송 명령 (SOCKWR)

Destination Server 로 데이터를 전송하기 위한 명령으로, 해당 명령의 끝(<value2>의 뒤)에 는 반드시 <CR><LF>)를 붙여 주어야 한다.

표 3.23. 데이터 전송 명령 (SOCKWR)

Request	AT*NET*SOCKWR=<value1>,<value2>
Response	*NET*SOCKWR: <value3>,<value1>
Parameter	<value1> 전송하고자 하는 데이터의 길이 (최대 2048 bytes) <value2> 전송하고자 하는 데이터 (0x00 ~ 0xFF 의 모든 범위 가능) <value3> 전송 상태 0 : 전송 실패 (Socket 접속되지 않은 상태에서 데이터 전송을 할 경우나, 이전 데이터가 전송 중일 경우) 1 : 데이터 전송 완료 2 : 데이터 전송 정상 진행 중 <value4> 전송된 데이터의 길이
관련 Indication	*TCPWR=<value4> : 데이터가 전송되었음을 알림. *DORENT : Preservation (Dormant) 모드 진입 *DOREXIT : Preservation (Dormant) 모드 해제

(3) 제어 Flowchart

그림 3.58에 제어를 위한 Flowchart를 나타내었다.

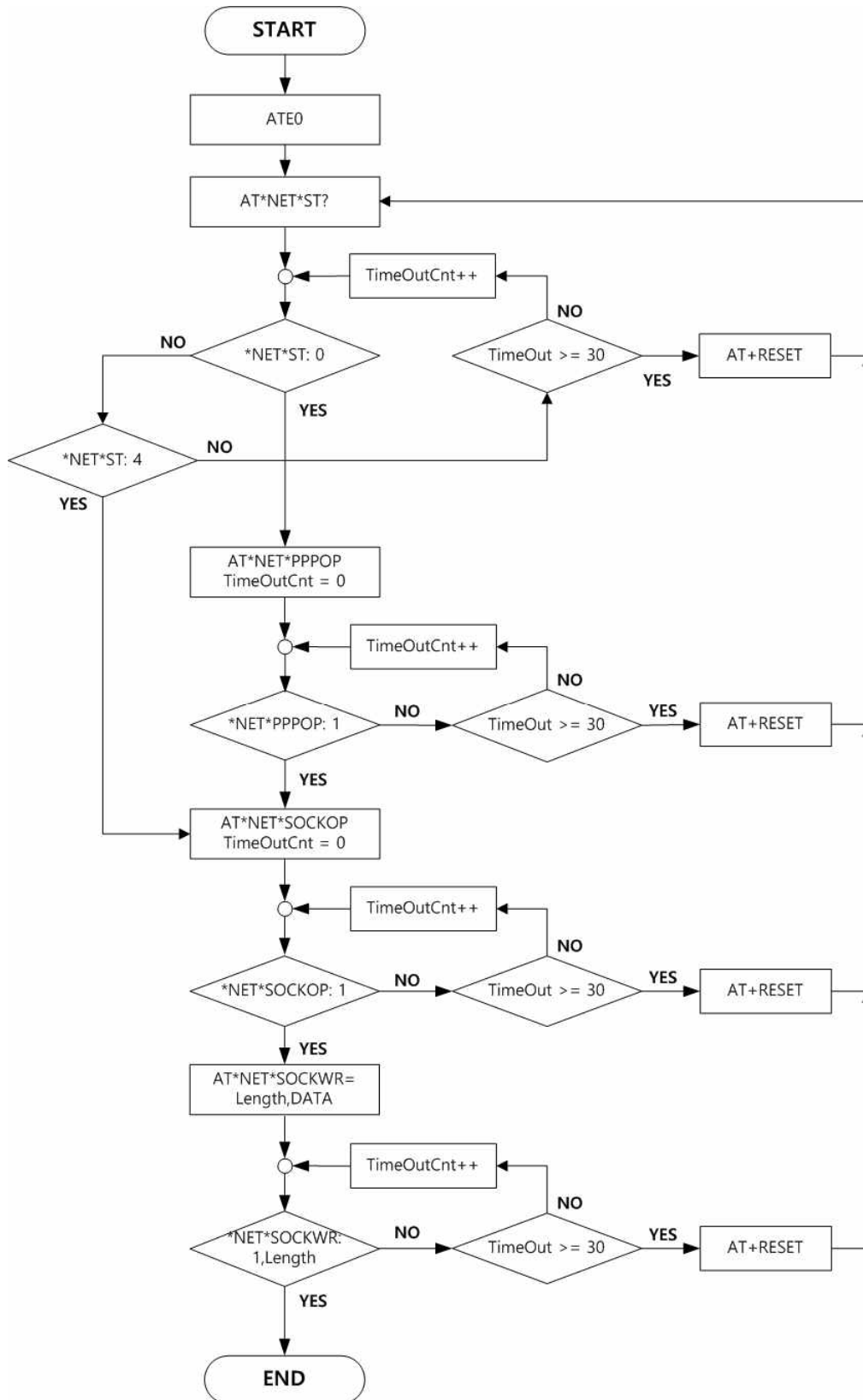


그림 3.58. 제어 Flowchart

다. 데이터 전송률 확인

김치의 시료는 전수검사가 아닌 샘플링 검사방식으로 진행하므로 시간간격이 일정하지 않았다. 데이터의 전송률은 장치에 저장된 데이터를 기준으로 저장된 데이터와 웹서버의 데이터베이스에 저장된 데이터의 수를 비교하여 전송률을 확인하였다. 데이터베이스에 저장된 시간은 [년월일시분] 형식이고 SD 카드의 저장시간은 [시분초] 형식으로 저장되고 날짜는 파일명으로 저장되어 있다.

표 3.24 ~ 표 3.30, 그림 3.60 ~ 그림 3.66를 통해 SD카드에 저장된 데이터와 서버 Database에서 확인한 결과를 나타내었다. 데이터 전송률 확인은 2015년 6월 2일 ~ 6월 19일까지의 김치시료를 테스트한 날짜를 기준으로 하였다. 데이터가 많지 않고 서버 전송이 이루어지지 않으면 재전송을 5회 시도하므로 전송률은 100%를 달성하였다. 그림 3.59에 실험에 사용된 전자코와 WCDMA를 나타내었다.



그림 3.59. 김치전자코와 WCDMA

표 3.24. 2015.06.02. SD Card에 저장된 데이터

NO	Time	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	P01
1	14:27:48	217.8	230.7	1.312	116.8	285.4	0.409	9.094	78	138.5	75.99
2	14:43:54	191.6	203.1	1.648	112.7	274.1	0.476	8.423	48.63	124.2	77.99
3	14:54:21	202.9	204.6	1.572	107.9	271.8	0.476	7.645	15.38	117.3	77.93
4	15:04:57	206.7	201.6	1.892	110.7	274.3	0.433	7.706	15.35	116.4	78.02
5	15:15:59	195.6	188.9	1.801	111.2	270.4	0.385	7.584	15.32	77.26	78
6	15:27:11	150	149.7	1.617	83.33	236.5	0.494	7.538	15.52	48.2	49.96
7	15:38:09	163.8	168.9	1.938	97.05	258.8	0.409	7.66	15.46	70.53	55.28
8	16:02:56	157.8	148.3	2.182	92.76	251.1	0.47	7.751	15.52	60.96	49.45
9	16:13:38	203.1	204.9	1.968	118.3	280.6	0.47	7.523	15.49	77.61	78.03
10	16:24:20	201.9	196.7	2.243	119.4	280.4	0.439	7.477	15.2	109.8	77.84
11	16:34:41	201.1	198.3	2.304	111.4	271	0.5	7.202	15.34	75.99	70.43
12	16:49:01	193.2	206.2	2.151	117.8	277.9	0.385	7.828	15.56	77.64	78
13	17:01:39	203.5	223.8	2.365	130.6	291.2	0.421	8.087	53.41	122.1	126.9
14	17:13:08	211	210.1	2.396	136.6	289.9	0.385	33.36	47.99	134.7	125.5
15	17:24:29	198.1	215.2	2.411	132.7	282.8	0.421	8.408	15.5	116	113.4
16	17:34:24	203	215.4	2.258	133.1	281.2	0.446	8.224	15.24	112.3	77.96
17	17:45:46	156.6	154.3	2.06	99.34	232.7	0.415	466.7	15.27	15.49	14.47
18	17:56:41	153.2	160.7	2.106	97.19	226	0.446	8.56	14.57	15.35	15.11
19	18:07:15	141.5	146.7	1.968	93.36	221.4	0.446	8.347	13.28	15.34	14.53

```

관리자 명령 프롬프트 - mysql -uisc -pslc
mysql>
mysql>
mysql>
mysql> select * from odor_data where substring(ODATE,1,8) = '20150602';
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
| SITENO | ODATE | KIND | TYPE | STAGE | PCARESLT | DATARESLT | M01 | M02 | M03 | M04 | M05 | M06 | E01 | E02 | E14 | P01 |
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
| 101 | 201506021427 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 217.80 | 230.70 | 1.31 | 116.80 | 285.40 | 0.41 | 9.09 | 78.00 | 138.50 | 75.99 |
| 101 | 201506021443 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 191.60 | 203.10 | 1.65 | 112.70 | 274.10 | 0.48 | 8.42 | 48.63 | 124.20 | 77.99 |
| 101 | 201506021454 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 202.90 | 204.60 | 1.57 | 107.90 | 271.80 | 0.48 | 7.64 | 15.38 | 117.30 | 77.93 |
| 101 | 201506021504 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 206.70 | 201.60 | 1.89 | 110.70 | 274.30 | 0.43 | 7.71 | 15.35 | 116.40 | 78.02 |
| 101 | 201506021515 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 195.60 | 188.90 | 1.80 | 111.20 | 270.40 | 0.38 | 7.58 | 15.32 | 77.26 | 78 |
| 101 | 201506021527 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 150.00 | 149.70 | 1.62 | 83.33 | 236.50 | 0.49 | 7.54 | 15.52 | 48.20 | 49.96 |
| 101 | 201506021538 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 163.80 | 168.90 | 1.94 | 97.05 | 258.80 | 0.41 | 7.66 | 15.46 | 70.53 | 55.28 |
| 101 | 201506021602 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 157.80 | 148.30 | 2.18 | 92.76 | 251.10 | 0.47 | 7.75 | 15.52 | 60.96 | 49.45 |
| 101 | 201506021613 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 203.10 | 204.90 | 1.97 | 118.30 | 280.60 | 0.47 | 7.52 | 15.49 | 77.61 | 78.03 |
| 101 | 201506021624 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 201.90 | 196.70 | 2.24 | 119.40 | 280.40 | 0.44 | 7.48 | 15.20 | 109.80 | 77.84 |
| 101 | 201506021634 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 201.10 | 198.30 | 2.30 | 111.40 | 271.00 | 0.50 | 7.20 | 15.34 | 75.99 | 70.43 |
| 101 | 201506021649 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 193.20 | 206.20 | 2.15 | 117.80 | 277.90 | 0.38 | 7.83 | 15.56 | 77.64 | 78 |
| 101 | 201506021701 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 203.50 | 223.80 | 2.37 | 130.60 | 291.20 | 0.42 | 8.09 | 53.41 | 122.10 | 126.9 |
| 101 | 201506021713 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 211.00 | 210.10 | 2.40 | 136.60 | 289.90 | 0.38 | 33.36 | 47.99 | 134.70 | 125.5 |
| 101 | 201506021724 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 198.10 | 215.20 | 2.41 | 132.70 | 282.80 | 0.42 | 8.41 | 15.50 | 116.00 | 113.4 |
| 101 | 201506021734 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 203.00 | 215.40 | 2.26 | 133.10 | 281.20 | 0.45 | 8.22 | 15.24 | 112.30 | 77.96 |
| 101 | 201506021745 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 156.60 | 154.30 | 2.06 | 99.34 | 232.70 | 0.41 | 466.70 | 15.27 | 15.49 | 14.47 |
| 101 | 201506021756 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 153.20 | 160.70 | 2.11 | 97.19 | 226.00 | 0.45 | 8.56 | 14.57 | 15.35 | 15.11 |
| 101 | 201506021807 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 141.50 | 146.70 | 1.97 | 93.36 | 221.40 | 0.45 | 8.35 | 13.28 | 15.34 | 14.53 |
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
19 rows in set (0.00 sec)

```

그림 3.60. 2015.06.02. 서버의 Database에서 확인한 데이터

표 3.26. 2015.06.11. SD Card에 저장된 데이터

NO	Time	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	P01
1	16:37:43	262.4	277.7	1.434	179.5	341.9	0.47	8.652	311.5	327.8	265.3
2	16:49:55	221.8	220	1.77	177.6	336.2	0.421	7.782	186.2	327.4	265.3
3	17:01:40	201.9	202.1	1.587	163.1	327.1	0.421	7.523	140.5	326.6	260.8
4	17:11:54	191.9	191.9	1.648	158.1	320.6	0.427	7.248	135	310.9	247
5	17:23:20	228.1	181.4	1.678	141.4	306.1	0.446	7.248	74.81	139.3	140.5
6	17:33:33	230.4	220.1	1.617	151.7	315.8	0.427	6.744	77.12	196.5	188.6
7	17:44:32	176.9	173.1	1.602	147.2	310.9	0.385	6.561	76.86	139.5	180.1
8	17:54:39	174.1	170	1.663	98.14	264.7	0.397	6.546	13.66	300	64.59
9	18:05:00	204.6	216.4	1.785	110.6	277.3	0.415	6.653	15.32	53.15	69.84
10	18:14:42	197.1	216.2	1.633	107.2	271.5	0.385	6.866	15.3	58.78	62.62
11	18:24:28	211.5	209.7	1.526	109.4	274.2	0.476	6.851	133.3	60.5	66.79
12	18:34:50	217.4	221.9	1.755	140.9	303.2	0.482	6.76	58.82	135.9	140.4
13	18:44:30	215.2	183.1	2.09	141.4	300.8	0.47	7.126	52.7	132.2	139.9
14	18:55:02	205.4	238.8	1.816	148.5	304.4	0.439	7.278	52.8	185.7	140.3
15	19:05:45	215.8	225.5	1.74	147.6	303.4	0.409	7.385	49.55	136.2	140.2

```
mysql> select * from odor_data where substring(ODATE,1,8) = '20150611';
```

SITENO	ODATE	KIND	TYPE	STAGE	PCARESLT	DATARESLT	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14
101	201506111637	0	0	2	0	0	262.40	277.70	1.43	179.50	341.90	0.47	8.65	311.50	327.80
101	201506111649	0	0	2	0	0	221.80	220.00	1.77	177.60	336.20	0.42	7.78	186.20	327.40
101	201506111701	0	0	2	0	0	201.90	202.10	1.59	163.10	327.10	0.42	7.52	140.50	326.60
101	201506111711	0	0	2	0	0	191.90	191.90	1.65	158.10	320.60	0.43	7.25	135.00	310.90
101	201506111723	0	0	2	0	0	228.10	181.40	1.68	141.40	306.10	0.45	7.25	74.81	139.30
101	201506111733	0	0	2	0	0	230.40	220.10	1.62	151.70	315.80	0.43	6.74	77.12	196.50
101	201506111744	0	0	2	0	0	176.90	173.10	1.60	147.20	310.90	0.38	6.56	76.86	139.50
101	201506111754	0	0	2	0	0	174.10	170.00	1.66	98.14	264.70	0.40	6.55	13.66	300.00
101	201506111805	0	0	2	0	0	204.60	216.40	1.78	110.60	277.30	0.41	6.65	15.32	53.15
101	201506111814	0	0	2	0	0	197.10	216.20	1.63	107.20	271.50	0.38	6.87	15.30	58.78
101	201506111824	0	0	2	0	0	211.50	209.70	1.53	109.40	274.20	0.48	6.85	133.30	60.50
101	201506111834	0	0	2	0	0	217.40	221.90	1.75	140.90	303.20	0.48	6.76	58.82	135.90
101	201506111844	0	0	2	0	0	215.20	183.10	2.09	141.40	300.80	0.47	7.13	52.70	132.20
101	201506111855	0	0	2	0	0	205.40	238.80	1.82	148.50	304.40	0.44	7.28	52.80	185.70
101	201506111905	0	0	2	0	0	215.80	225.50	1.74	147.60	303.40	0.41	7.38	49.55	136.20

15 rows in set (0.00 sec)

그림 3.62. 2015.06.11. 서버의 Database에서 확인한 데이터

표 3.27. 2015.06.12. SD Card에 저장된 데이터

NO	Time	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	P01
1	13:15:46	216.4	228.2	1.694	201.1	357.5	0.433	8.698	304.6	327.8	265.3
2	15:16:13	206	208.5	1.572	193.5	354.9	0.458	8.85	241.7	326.5	265.4
3	15:27:41	197.9	215.2	1.801	169.3	332.5	0.452	8.087	131.1	319.5	265.3
4	15:37:45	203.9	210.3	1.999	179.7	333.5	0.439	8.057	138	323.3	265.3
5	15:48:36	194.6	186	1.984	148.5	317.6	0.452	7.706	78.03	140.2	202.5
6	15:59:07	208.5	204.5	1.907	160.5	327.1	0.488	7.507	88.52	182.9	236.8
7	16:10:06	196.1	213.1	1.77	164.9	326.7	0.464	7.294	77.74	174.1	241.7
8	16:21:17	206.7	222.7	1.678	168.6	322	0.446	7.172	70.36	134.9	243.8
9	16:32:15	215.3	220.6	1.938	205.1	345.1	0.476	7.324	140.2	312.8	265.3
10	16:44:28	209.7	183.1	1.953	206.2	342.1	0.458	7.401	136.4	256.8	265.3
11	16:56:25	220.1	176.4	1.755	213.8	340.7	0.427	7.416	133	201.4	265.3
12	17:07:57	233.2	221.1	1.923	199.5	331.8	0.391	7.339	77.07	118.2	265.3
13	17:18:56	243.4	210.3	1.709	149.9	286.1	0.433	7.523	55.13	-47.02	112.2
14	17:31:07	267.2	272.2	1.953	162.9	303.7	0.403	8.163	61.14	12.62	113.4
15	17:42:41	233.8	200.6	1.709	146.3	285.9	0.439	7.751	14.3	266.7	78.03
16	17:55:44	251.1	271.9	2.06	163.2	303.4	0.446	8.224	14.98	15.26	117.4
17	17:59:02	262.5	273.4	2.747	151.6	251.3	0.403	3.113	69.17	74.36	77.26
18	18:09:38	187.1	180.9	1.709	120.3	251	0.464	7.217	15.4	-46.99	73.1

```
mysql> select * from odor_data where substring(ODATE,1,8) = '20150612';
```

SITENO	ODATE	KIND	TYPE	STAGE	PCARESULT	DATARESULT	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14
101	201506121315	0	0	2	0	0	216.40	228.20	1.69	201.10	357.50	0.43	8.70	304.60	327.80
101	201506121516	0	0	2	0	0	206.00	208.50	1.57	193.50	354.90	0.46	8.85	241.70	326.50
101	201506121527	0	0	2	0	0	197.90	215.20	1.80	169.30	332.50	0.45	8.09	131.10	319.50
101	201506121537	0	0	2	0	0	203.90	210.30	2.00	179.70	333.50	0.44	8.06	138.00	323.30
101	201506121548	0	0	2	0	0	194.60	186.00	1.98	148.50	317.60	0.45	7.71	78.03	140.20
101	201506121559	0	0	2	0	0	208.50	204.50	1.91	160.50	327.10	0.49	7.51	88.52	182.90
101	201506121610	0	0	2	0	0	196.10	213.10	1.77	164.90	326.70	0.46	7.29	77.74	174.10
101	201506121621	0	0	2	0	0	206.70	222.70	1.68	168.60	322.00	0.45	7.17	70.36	134.90
101	201506121632	0	0	2	0	0	215.30	220.60	1.94	205.10	345.10	0.48	7.32	140.20	312.80
101	201506121644	0	0	2	0	0	209.70	183.10	1.95	206.20	342.10	0.46	7.40	136.40	256.80
101	201506121656	0	0	2	0	0	220.10	176.40	1.75	213.80	340.70	0.43	7.42	133.00	201.40
101	201506121707	0	0	2	0	0	233.20	221.10	1.92	199.50	331.80	0.39	7.34	77.07	118.20
101	201506121718	1	3	1	0	0	243.40	210.30	1.71	149.90	286.10	0.43	7.52	55.13	-47.03
101	201506121731	0	0	2	0	0	267.20	272.20	1.95	162.90	303.70	0.40	8.16	61.14	12.62
101	201506121742	0	0	2	0	0	233.80	200.60	1.71	146.30	285.90	0.44	7.75	14.30	266.70
101	201506121755	0	0	2	0	0	251.10	271.90	2.06	163.20	303.40	0.45	8.22	14.98	15.26
101	201506121759	0	0	2	0	0	262.50	273.40	2.75	151.60	251.30	0.40	3.11	69.17	74.36
101	201506121809	1	2	1	0	0	187.10	180.90	1.71	120.30	251.00	0.46	7.22	15.40	-47.00

18 rows in set (0.00 sec)

그림 3.63 2015.06.12. 서버의 Database에서 확인한 데이터

표 3.28. 2015.06.13. SD Card에 저장된 데이터

NO	Time	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	P01
1	12:00:21	210.3	223.3	1.953	155.7	320	0.372	9.277	126.2	238.6	178.8
2	12:11:53	213.8	178.2	2.06	154.4	318.9	0.446	8.514	74.83	236.3	187.6
3	12:25:18	131.8	103.7	1.663	93.74	238.3	0.415	8.316	6.393	15.55	77.64
4	12:35:55	223.7	263.2	1.846	156.2	319.4	0.5	400	78.05	186.9	177.5
5	12:46:49	143.6	99.11	1.74	75.03	208.4	0.47	7.95	13.02	14.95	61.11
6	12:59:05	196.9	174.3	1.816	108.9	261.2	0.488	8.713	12.27	15.18	77.32
7	13:10:49	216.3	224	1.526	145.5	310	0.47	8.041	53.82	111.6	134.7
8	13:23:20	213.5	182.4	1.816	134.8	304	0.494	7.599	15.56	76.68	126.8
9	13:34:02	205.5	158.7	1.755	113.8	266.5	0.476	7.278	33.37	15.46	78
10	13:47:21	204.3	178.9	1.602	106.2	251.7	0.372	7.904	9.476	15.4	77.47
11	13:57:42	144.9	152.4	1.831	99.9	239.3	0.458	8.148	10.6	15.53	77.22
12	14:11:41	132.7	168.5	1.709	77.02	221.3	0.513	8.087	15.41	15.47	67.93
13	14:23:12	226.3	204.2	1.556	122.5	273.7	0.439	8.24	15.49	15.43	112.8
14	14:34:33	210.2	219.4	1.816	129	288.3	0.452	8.194	15.56	69.06	120.5

```
mysql> select * from odor_data where substring(ODATE,1,8) = '20150613';
```

SITENO	ODATE	KIND	TYPE	STAGE	PCARESLT	DATARESLT	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14
101	201506131200	0	0	2	0	0	210.30	223.30	1.95	155.70	320.00	0.37	9.28	126.20	238.60
101	201506131211	0	0	2	0	0	213.80	178.20	2.06	154.40	318.90	0.45	8.51	74.83	236.30
101	201506131225	0	0	2	0	0	131.80	103.70	1.66	93.74	238.30	0.41	8.32	6.39	15.55
101	201506131235	0	0	2	0	0	223.70	263.20	1.85	156.20	319.40	0.50	400.00	78.05	186.90
101	201506131246	0	0	2	0	0	143.60	99.11	1.74	75.03	208.40	0.47	7.95	13.02	14.95
101	201506131259	0	0	2	0	0	196.90	174.30	1.82	108.90	261.20	0.49	8.71	12.27	15.18
101	201506131310	0	0	2	0	0	216.30	224.00	1.53	145.50	310.00	0.47	8.04	53.82	111.60
101	201506131323	0	0	2	0	0	213.50	182.40	1.82	134.80	304.00	0.49	7.60	15.56	76.68
101	201506131334	0	0	2	0	0	205.50	158.70	1.75	113.80	266.50	0.48	7.28	33.37	15.46
101	201506131347	0	0	2	0	0	204.30	178.90	1.60	106.20	251.70	0.37	7.90	9.48	15.40
101	201506131357	0	0	2	0	0	144.90	152.40	1.83	99.90	239.30	0.46	8.15	10.60	15.53
101	201506131411	0	0	2	0	0	132.70	168.50	1.71	77.02	221.30	0.51	8.09	15.41	15.47
101	201506131423	0	0	2	0	0	226.30	204.20	1.56	122.50	273.70	0.44	8.24	15.49	15.43
101	201506131434	0	0	2	0	0	210.20	219.40	1.82	129.00	288.30	0.45	8.19	15.56	69.06

14 rows in set (0.00 sec)

그림 3.64. 2015.06.13. 서버의 Database에서 확인한 데이터

표 3.30. 2015.06.19. SD Card에 저장된 데이터

NO	Time	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	P01
1	9:25:35	256.8	224	1.358	179.1	346.3	0.873	8.667	199.2	326.2	265.4
2	9:36:11	205.1	203.3	1.602	170.4	333.4	0.873	7.751	78	320.7	265.1
3	9:46:39	208.9	205.5	1.617	173.6	334.6	0.867	7.431	125.5	323.6	264.9
4	9:57:38	204.5	226.7	1.541	189.5	341.1	0.922	7.339	182.8	323.1	265.3
5	10:08:25	215.4	221.4	2.136	198.2	341.4	0.934	7.294	140.3	325.9	265.3
6	10:19:46	210.1	210.4	1.968	193.5	337.2	0.854	7.126	138.4	304.2	265.3
7	10:30:11	217.1	221.5	1.648	204.8	343.7	0.879	6.866	137.3	311.2	265.3
8	10:40:24	204.5	177.3	1.724	200.5	340.5	0.818	6.882	138.1	311.5	265.3
9	10:52:35	195.7	171.2	1.602	191.8	339.1	0.873	6.927	137.4	235.5	265.3
10	11:04:33	198.3	223.1	1.617	175.9	331.7	0.94	7.156	134.1	139.2	265.3
11	11:15:53	214.5	212.4	1.602	182.3	334.1	0.861	6.882	129.9	140.5	265.4
12	11:18:28	279.6	275.2	2.09	175.3	232.9	0.854	-9.827	201.9	327.9	214.6
13	14:25:50	167.3	162.6	1.968	149.2	316.1	1.373	8.835	56.43	179	140.5
14	14:28:26	247.4	264.8	2.136	150.9	228.2	1.617	-2.609	15.52	317.7	140.5
15	14:38:47	169.6	164.9	1.434	151.7	309.9	1.27	7.431	47.96	200.9	140.4
16	15:05:24	237.1	240	1.648	219.5	353.5	1.349	8.24	184.9	325.6	265.3
17	15:07:52	287.8	301.6	2.274	172.7	221.7	1.331	-4.974	77.71	320.3	265.3
18	15:36:22	224.5	227	2.151	208.5	351.5	1.746	8.133	119.4	262.6	265.3
19	15:51:29	20.89	26.55	1.831	20.66	61.76	1.514	8.087	54.57	-7.889	13.26
20	15:54:04	32.15	32.64	2.136	19.62	43.03	1.501	8.606	75.56	4.044	8.087
21	16:03:29	25.1	19.58	2.045	23.88	53.52	1.495	10.82	13.17	-9.537	7.95
22	16:14:47	272.9	253.9	1.938	161	314.6	1.379	9.399	15.46	73.59	202.9
23	16:27:49	268	269.6	2.121	187.7	341.5	1.349	9.064	77.5	264.4	265.3

```
mysql> select * from odor_data where substring(ODATE,1,8) = '20150619';
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
| SITENO | ODATE | KIND | TYPE | STAGE | PCARESULT | DATARESULT | M01 | M02 | M03 | M04 | M05 | M06 | E01 | E02 | E14 |
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
| 101 | 201506190925 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 256.80 | 224.00 | 1.36 | 179.10 | 346.30 | 0.87 | 8.67 | 199.20 | 326.20 |
| 101 | 201506190936 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 205.10 | 203.30 | 1.60 | 170.40 | 333.40 | 0.87 | 7.75 | 78.00 | 320.70 |
| 101 | 201506190946 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 208.90 | 205.50 | 1.62 | 173.60 | 334.60 | 0.87 | 7.43 | 125.50 | 323.60 |
| 101 | 201506190957 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 204.50 | 226.70 | 1.54 | 189.50 | 341.10 | 0.92 | 7.34 | 182.80 | 323.10 |
| 101 | 201506191008 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 215.40 | 221.40 | 2.14 | 198.20 | 341.40 | 0.93 | 7.29 | 140.30 | 325.90 |
| 101 | 201506191019 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 210.10 | 210.40 | 1.97 | 193.50 | 337.20 | 0.85 | 7.13 | 138.40 | 304.20 |
| 101 | 201506191030 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 217.10 | 221.50 | 1.65 | 204.80 | 343.70 | 0.88 | 6.87 | 137.30 | 311.20 |
| 101 | 201506191040 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 204.50 | 177.30 | 1.72 | 200.50 | 340.50 | 0.82 | 6.88 | 138.10 | 311.50 |
| 101 | 201506191052 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 195.70 | 171.20 | 1.60 | 191.80 | 339.10 | 0.87 | 6.93 | 137.40 | 235.50 |
| 101 | 201506191104 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 198.30 | 223.10 | 1.62 | 175.90 | 331.70 | 0.94 | 7.16 | 134.10 | 139.20 |
| 101 | 201506191115 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 214.50 | 212.40 | 1.60 | 182.30 | 334.10 | 0.86 | 6.88 | 129.90 | 140.50 |
| 101 | 201506191118 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 279.60 | 275.20 | 2.09 | 175.30 | 232.90 | 0.85 | -9.83 | 201.90 | 327.90 |
| 101 | 201506191425 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 167.30 | 162.60 | 1.97 | 149.20 | 316.10 | 1.37 | 8.84 | 56.43 | 179.00 |
| 101 | 201506191428 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 247.40 | 264.80 | 2.14 | 150.90 | 228.20 | 1.62 | -2.61 | 15.52 | 317.70 |
| 101 | 201506191438 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 169.60 | 164.90 | 1.43 | 151.70 | 309.90 | 1.27 | 7.43 | 47.96 | 200.90 |
| 101 | 201506191505 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 237.10 | 240.00 | 1.65 | 219.50 | 353.50 | 1.35 | 8.24 | 184.90 | 325.60 |
| 101 | 201506191507 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 287.80 | 301.60 | 2.27 | 172.70 | 221.70 | 1.33 | -4.97 | 77.71 | 320.30 |
| 101 | 201506191536 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 224.50 | 227.00 | 2.15 | 208.50 | 351.50 | 1.75 | 8.13 | 119.40 | 262.60 |
| 101 | 201506191551 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 20.89 | 26.55 | 1.83 | 20.66 | 61.76 | 1.51 | 54.57 | -7.89 |
| 101 | 201506191554 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 32.15 | 32.64 | 2.14 | 19.62 | 43.03 | 1.50 | 8.61 | 75.56 | 4.04 |
| 101 | 201506191603 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 25.10 | 19.58 | 2.04 | 23.88 | 53.52 | 1.50 | 10.82 | 13.17 | -9.54 |
| 101 | 201506191614 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 272.90 | 253.90 | 1.94 | 161.00 | 314.60 | 1.38 | 9.40 | 15.46 | 73.59 |
| 101 | 201506191627 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 268.00 | 269.60 | 2.12 | 187.70 | 341.50 | 1.35 | 9.06 | 77.50 | 264.40 |
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
23 rows in set (0.00 sec)
```

그림 3.66. 2015.06.19. 서버의 Database에서 확인한 데이터

5. 시료의 향미 강도를 10배 이상 증가시킬 수 있는 전처리 농축장치의 개발

가. 1차 전처리 장치 개발

시료의 향미 강도를 증가시켜 향미 물질에 대한 센서의 반응성을 높이기 위해 그림 3.67과 같은 전처리 농축장치를 개발하였다. 반응기는 김치성분의 향미물질 추출을 가속화 하기위해 가열방식을 도입하고 전자코에 적용된 센서의 반응성이 높은 온도(약 20°C)까지 냉각시킬 수 있는 냉각 System을 적용하여 제작하여 김치 향미성분에 대한 기초 반응성 평가 및 재현성 평가를 진행하였다.

향미물질의 추출을 위해 밀폐된 용기에 시료(김치)를 넣고 밴드히터를 이용하여 가열을 하였으며, 이때 발생한 기체 상태의 향미물질을 가스센서로 분석하는 Head Space방식으로 측정하였다. 또한 Water Cooling System의 도입으로 추출된 Gas에 함유된 포화수증기(수분)를 제거하고 가열된 Gas의 온도를 냉각시켜 센서로 유입함으로써 수분 및 온도에 의한 센서의 수명단축을 방지하고 측정오차를 최소화 하였다.

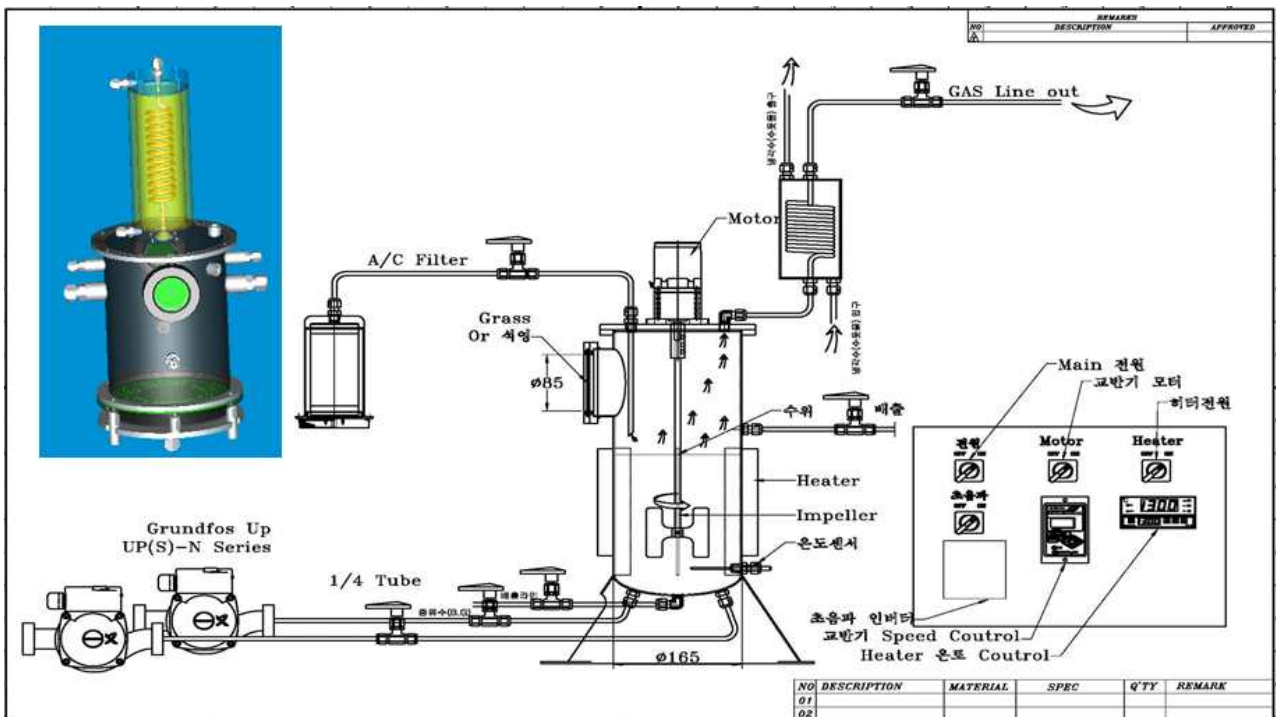


그림 3.67. 1차 전처리 장치 제작

나. 실험결과 및 고찰

그림 3.67의 전처리장치를 활용하여 시판중인 배추김치 1/4포기의 향미성분을 측정하였을 때 전자코에 적용된 12개의 센서 중 7종류의 센서가 최대출력치를 나타내었으며 특히 반도체

식 가스센서는 대부분이 최대 출력치를 보였다. 또한 12개 센서 중 세 개의 센서는 반응성이 확인되지 않았으며 일부 반응성을 보인 센서는 단 2개에 불과했다(표 3.31). 상기 고안된 전처리장치를 활용함에 있어 센서의 반응성 외에도 실험 후 용기내부에 잔존하는 김치향미물질 제거를 위한 세척시간이 길어지는 문제점 또한 발생하였다.

표 3.31. 전처리 장치를 적용한 김치향미 물질 측정(1)

	M01	M02	M09	M03	M04	M05	P01	E01	E04	E03	E06	E09
Zero	0.203	1.299	0.000	0.182	0.574	0.368	0.070	0.357	0.263	0.368	0.263	0.242
1차	2.475	3.503	0.004	2.079	3.503	3.505	1.862	0.434	0.371	0.364	0.350	0.242
2차	3.490	3.506	0.004	3.203	3.505	3.508	3.508	0.508	1.421	0.361	3.508	0.242
3차	3.465	3.506	0.004	3.196	3.502	3.505	3.501	0.504	2.034	0.361	3.509	0.242
4차	3.451	3.501	0.004	3.199	3.509	3.506	3.504	0.497	2.538	0.357	3.507	0.242
5차	3.469	3.503	0.004	3.206	3.510	3.503	3.504	0.497	2.909	0.357	3.507	0.242
6차	3.469	3.505	0.004	3.213	3.502	3.509	3.509	0.494	3.150	0.361	3.505	0.242
7차	3.479	3.506	0.004	3.217	3.508	3.504	3.505	0.490	3.325	0.357	3.502	0.242
8차	3.483	3.505	0.004	3.227	3.501	3.510	3.507	0.487	3.434	0.357	3.502	0.242
9차	3.490	3.501	0.004	3.231	3.505	3.503	3.507	0.483	3.500	0.357	3.506	0.242
10차	3.493	3.508	0.004	3.238	3.507	3.508	3.509	0.483	3.503	0.357	3.503	0.242
11차	3.497	3.506	0.004	3.241	3.503	3.510	3.503	0.483	3.501	0.357	3.505	0.242
12차	3.500	3.506	0.004	3.245	3.504	3.504	3.505	0.480	3.506	0.357	3.504	0.242
13차	3.505	3.506	0.004	3.248	3.509	3.504	3.510	0.480	3.504	0.357	3.510	0.242
14차	3.500	3.506	0.004	3.252	3.505	3.510	3.508	0.483	3.501	0.357	3.509	0.242
15차	3.505	3.506	0.004	3.252	3.505	3.510	3.506	0.483	3.504	0.357	3.505	0.242
16차	3.500	3.501	0.004	3.252	3.506	3.502	3.508	0.483	3.500	0.357	3.504	0.242
17차	3.504	3.507	0.004	3.255	3.505	3.503	3.507	0.483	3.479	0.357	3.510	0.242
18차	3.501	3.509	0.004	3.259	3.509	3.510	3.510	0.483	3.434	0.354	3.501	0.242
19차	3.504	3.507	0.004	3.266	3.505	3.507	3.503	0.483	3.434	0.357	3.506	0.242
20차	3.505	3.501	0.004	3.269	3.507	3.509	3.506	0.480	3.413	0.354	3.504	0.242
반응	△	△	X	O	△	△	O	O	△	X	△	X

이에 측정에 사용된 Sample(배추김치)의 양을 축소하여 소량의 김치만 가지고 센서 반응성 여부를 실험하였을 때 센서의 반응정도가 현저하게 낮아지는 것을 확인 하였으나(표 3.32) 측정횟수가 증가함에 따라 센서 출력값의 차이가 그림 3.68, 그림 3.69와 같이 심하게 발생하였다. 이는 Gas의 연속측정 중 Gas의 유출입 과정에서 외부의 Clean Air가 센서의 반응 Chamber 내로 유입되어 전처리장치를 통해 발생된 Gas 상태물질이 희석된 것으로 판단된다.

이처럼 1차 전처리장치 시제품의 경우 향온, 향습 기능 및 초음파세척 등 다양한 기능을 추

가하여 편의성을 확보하고자 하였으나 상기한 문제들의 발생과 측정Data의 재현성 또한 결여되는 단점이 발견됨에 따라 이를 해결하기 위해 시료의 일정량을 추출/포집하여 측정하는 방식 또는 측정된 공기를 반응챔버 내부로 순환시켜 일정한 농도를 유지할 수 있는 구조로의 변경하는 방안 등이 제기되었다.

실험결과 소량의 Sample만으로 센서의 반응성이 충분히 나오는 것을 확인하여 초기 전처리 장치로 구상했던 시료의 향미강도를 10배이상 증가시키는 개발은 본 연구에 적합하지 않음을 판단하여 김치향미 성분을 희석하며 측정하는 방법으로 연구방향을 변경하게 되었다. 또한 보다 간단한 구조를 채택하여 사용자에게 편의성을 제공하고 세척의 용이성도 함께 고려한 개발을 실시하였다.

표 3.32. 전처리 장치를 적용한 김치향미 물질 측정(2)

	M01	M02	M09	M03	M04	M05	P01	E01	E04	E03	E06	E09
Zero	0.168	1.299	0.000	0.135	0.459	0.305	0.070	0.337	0.188	0.294	0.203	0.207
1차	1.980	2.873	0.004	1.782	3.210	3.509	1.436	0.384	0.329	0.322	0.350	0.214
2차	3.290	3.501	0.004	3.203	3.510	2.848	3.504	0.377	1.015	0.309	3.503	0.173
3차	2.772	3.086	0.004	2.648	2.732	3.292	3.304	0.360	2.034	0.350	3.503	0.173
4차	2.958	3.306	0.004	2.376	3.128	2.835	3.507	0.497	1.813	0.337	3.505	0.207
5차	3.469	3.506	0.004	2.565	3.323	3.506	3.189	0.483	2.576	0.286	3.318	0.186
6차	2.577	2.981	0.004	2.754	3.015	3.170	3.506	0.409	2.880	0.278	3.508	0.221
7차	3.181	3.205	0.004	2.481	2.513	3.170	3.186	0.448	2.850	0.326	3.432	0.193
8차	2.786	3.097	0.004	3.043	2.708	2.938	3.422	0.487	2.551	0.296	3.502	0.173
9차	3.490	2.989	0.004	2.584	3.015	2.825	3.425	0.483	3.300	0.326	3.507	0.207
10차	3.094	3.504	0.004	2.868	3.509	3.505	3.189	0.414	3.343	0.286	3.508	0.200
11차	3.097	2.770	0.004	2.963	2.608	3.507	3.071	0.359	3.057	0.296	3.504	0.193
12차	3.400	3.105	0.004	3.059	2.608	3.508	3.507	0.356	2.853	0.306	2.974	0.179
13차	3.508	3.105	0.004	3.062	2.714	2.922	2.953	0.466	2.548	0.275	3.186	0.221
14차	3.000	3.330	0.004	3.159	3.313	3.363	3.071	0.469	2.634	0.306	3.432	0.173
15차	2.503	2.775	0.004	2.323	2.610	3.510	2.950	0.373	2.533	0.296	3.506	0.228
16차	3.400	2.997	0.004	2.601	2.808	3.122	3.504	0.442	3.400	0.275	3.503	0.179
17차	2.505	3.508	0.004	2.883	3.009	3.510	3.502	0.373	3.380	0.255	3.318	0.186
18차	2.903	2.778	0.004	2.793	3.407	3.501	3.186	0.455	3.139	0.263	3.186	0.173
19차	2.610	3.000	0.004	2.426	3.009	3.447	3.502	0.483	2.453	0.337	3.505	0.193
20차	2.610	3.000	0.004	2.615	2.708	3.000	3.510	0.438	2.633	0.293	3.203	0.235
반응	O	O	X	O	O	O	△	O	O	X	△	X

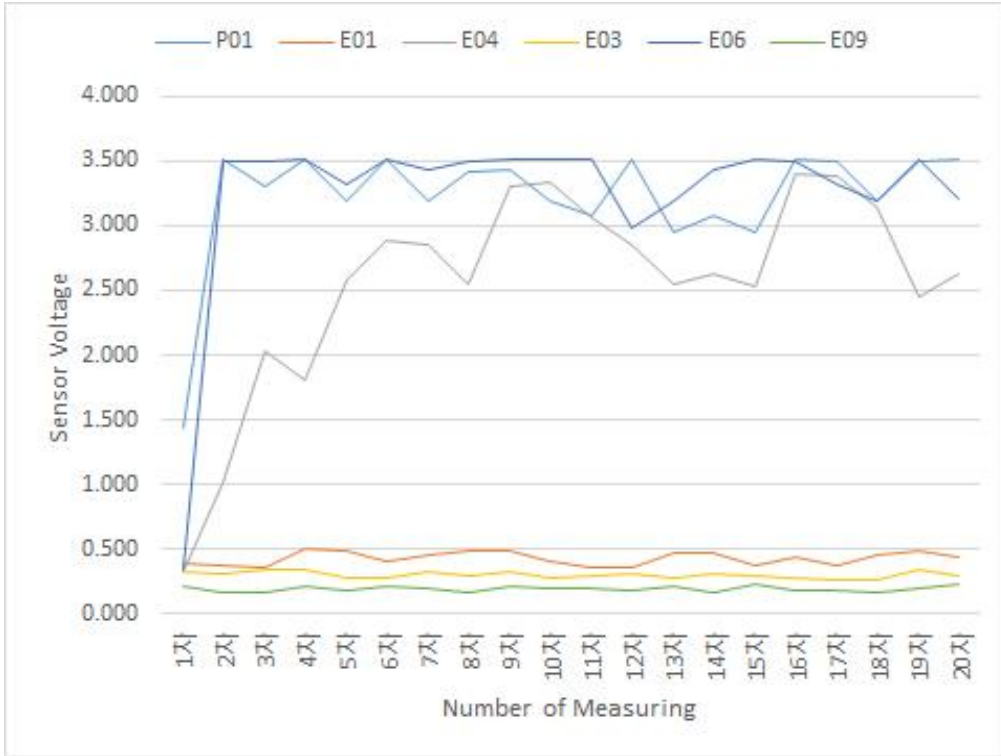


그림 3.68. 측정 횟수에 따른 센서 출력값 변화(1)

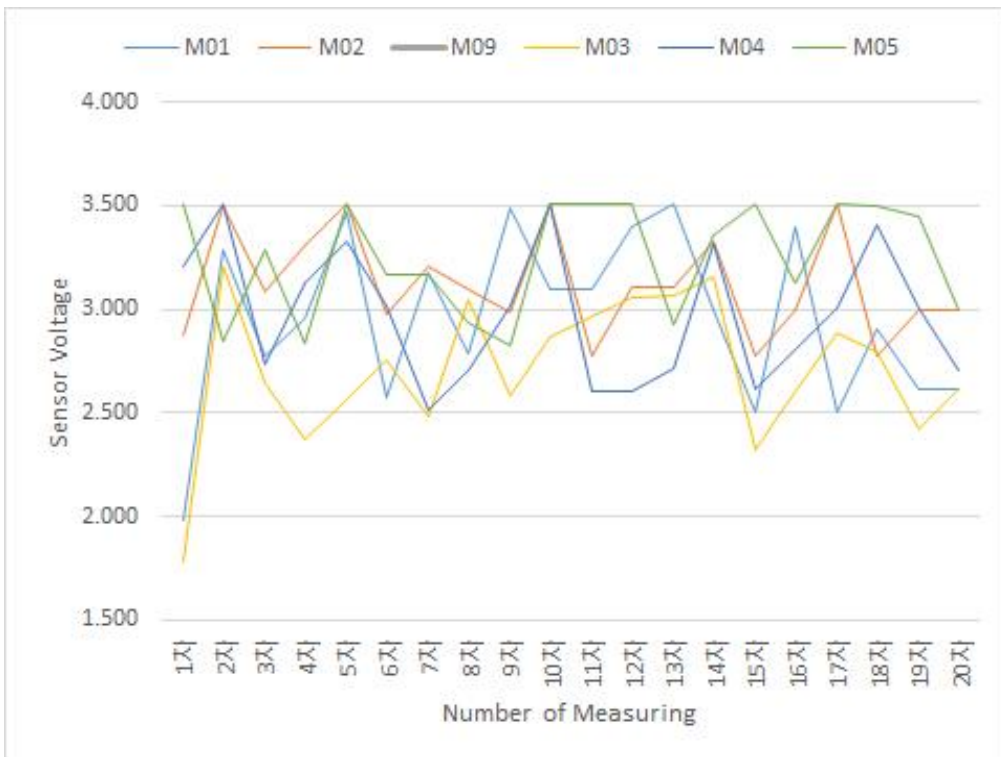


그림 3.69. 측정 횟수에 따른 센서 출력값 변화(2)

다. 2차 전처리 장비개발

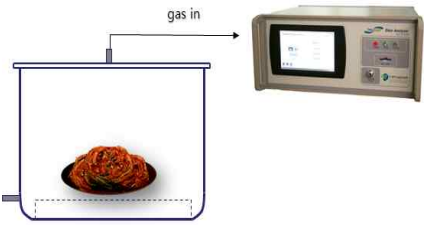

(1) 상층기체 추출 방식의 4L용기, 액상용액 추출방식의 바이얼

(가) 재료 및 방법

1차 제작된 전처리 장치의 실험결과를 토대로 김치의 용량을 줄임으로 인해 센서가 포화영역에 도달하는 부분은 개선되었으나, 잔존향미의 세척 및 재측정을 위한 클리닝 시간의 소모는 약 1~2시간 이상 소요됨에 따라 개선을 보이지 못하였다. 이에 해당 전처리방식이 아닌 소량의 샘플 채취를 통하여 분석이 가능한 방법도출이 필요하게 되었고, 잔존향미의 영향을 배제하기 위한 1회용 용기사용조건 등이 검토되었다.

추출방법에 따른 측정방법을 선정하고 상층기체 추출방식은 대형할인마트에서 쉽게 구매가 가능한 4L 크기의 김치통을 활용하여 분석을 진행하였고, 액상용액 추출방식은 1ml Vial을 담을 수 있는 크기로 제작하였다. 제작된 액상용액 분석 전처리 장비는 알루미늄 재질로서 세척이 용이하여 흡착/흡수에 대한 영향을 대부분 배제할 수 있을 것으로 기대하고, 전처리 장치 내부에는 유입되는 공기 상태의 균질화를 위해 활성탄소(Activated Carbon)를 주입할 수 있는 공간을 마련하여 측정결과의 안정성을 확보하고자 하였다. 또한 멤브레인 막을 이용하여 기체상 물질만 통과시키고 Vial 내부는 액적이 외부로 누출되어 측정기로 유입되거나 전처리 장치를 손상시키는 것을 방지하였다.

표 3.33. 상층기체 추출방식과 액상용액 추출방식의 장·단점

	상층기체 추출방식	액상용액 추출방식
장점	<ul style="list-style-type: none"> 고가분석장비의 전처리 방식과 유사 김치의 전반적인 향미 분석이 가능 고가분석장비와 동일한 조건에서 비교 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 소형 유리병 등을 활용한 간편한 측정이 가능 1~2회 흔들어서 바로 측정할 수 있어 분석 시간 단축
단점	<ul style="list-style-type: none"> 전처리 시간이 오래걸림 전처리 장치의 오염발생 가능성 운용/관리상의 번거로움 	<ul style="list-style-type: none"> 생김치의 경우 발효액이 균질화 되기 어려움 용액추출시료병 내외부의 오염물질로 인한 추출장치 오염가능성 확산에 의한 평가로 인한 재현성 결여
고려 사항	<ul style="list-style-type: none"> 전처리 장치 크기별 균질화시간 변화 파악 김치 주입량에 따른 향미 물질의 반응성 변화 	<ul style="list-style-type: none"> 김치 국물(발효액) 만으로 김치의 선도 평가 가능여부 파악 균질성 확보 방안
측정 컨셉		

(나) 결과 및 고찰

전처리 장치를 상층기체 추출방식에서 액상용액 추출방식으로 소형화를 통하여 센서의 반응성 확보뿐만 아니라 반복측정결과의 개선효과를 확인하였다. 아래의 그림3.70, 그림3.71은 전처리 장치의 반복측정결과를 비교한 것으로 소용량의 액체성분을 통해서도 김치성분에 대한 반응성을 확보하였고, 가열 및 냉각을 이용한 상층기체 추출방식(%RSD ; 평균 20%)보다 개선된 결과(%RSD ; 평균 5%)를 확인할 수 있었다.

하지만 이 실험결과는 김치한포기에 대한 테스트결과이며 김치의 발효액만을 소량사용하기 때문에 현장 적용시 시료의 대표성이 떨어지는 문제와 발효 전 김치의 품질관리에는 배추의 샘플링이 필요하다는 한계점이 있었다. 또한 향미 흡착을 방지하기위해서 알루미늄을 사용하였지만 여러번의 측정 후에 향미가 흡착되는 문제점이 발생하였다.

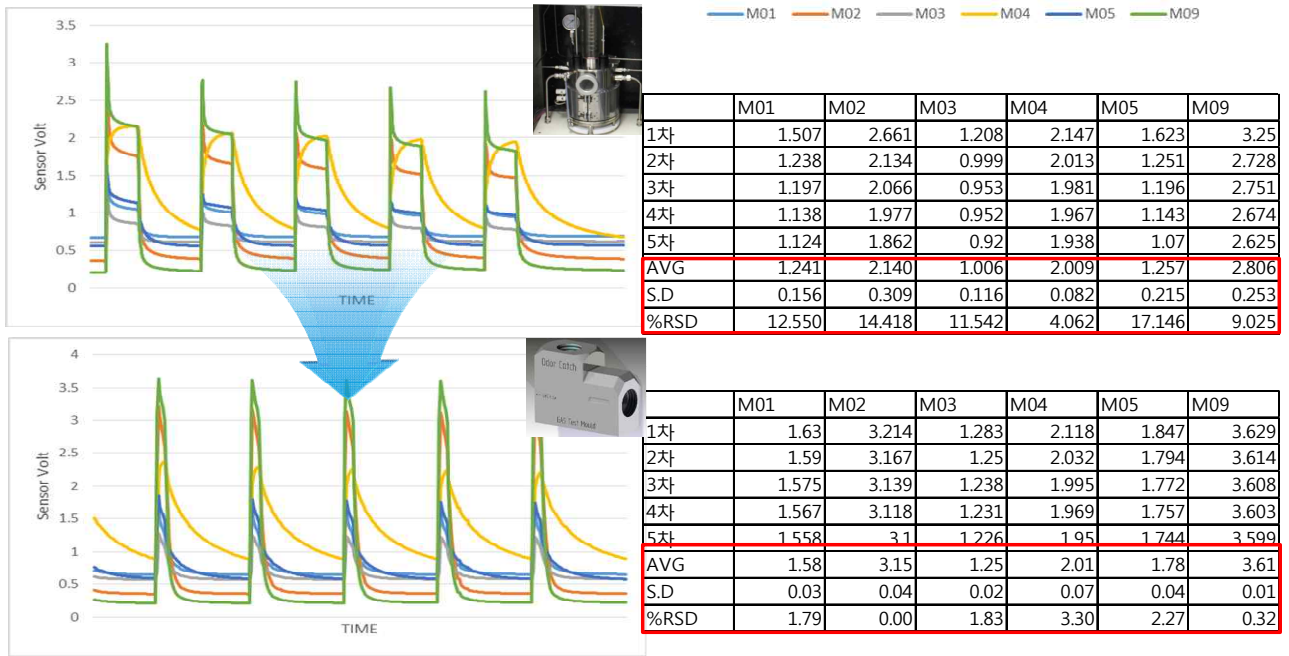


그림 3.70. 전처리 방식에 따른 반도체 센서의 Test결과

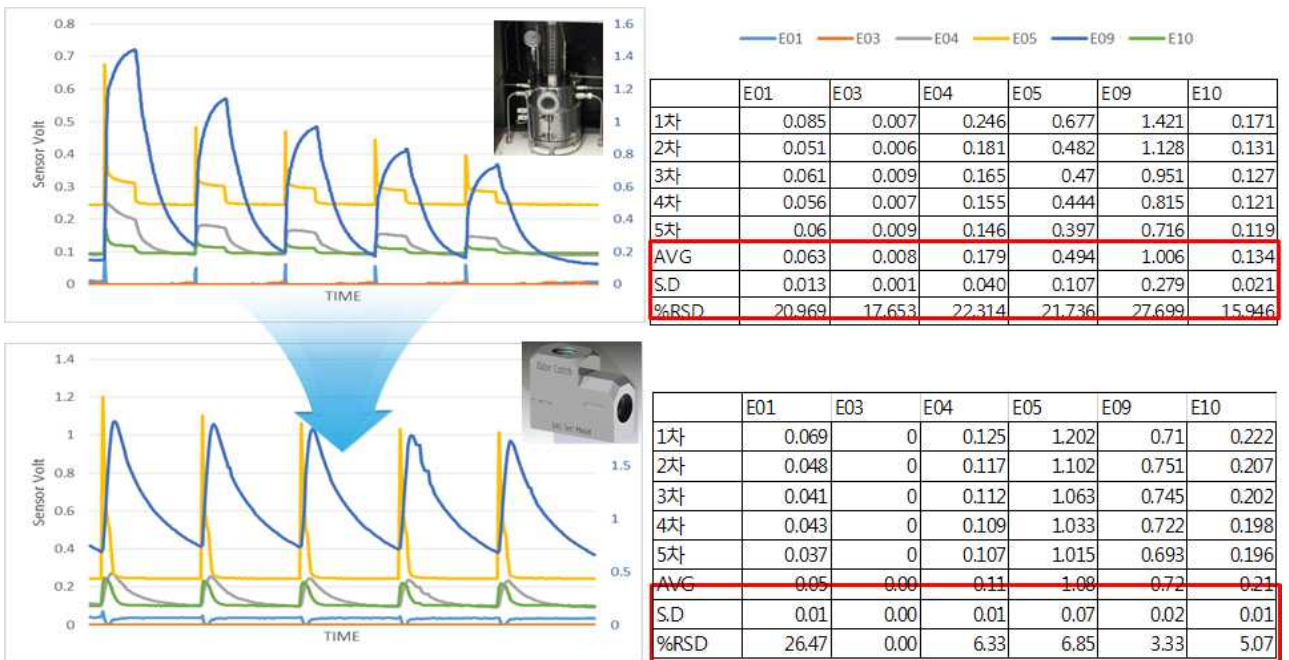


그림 3.71. 전처리 방식에 따른 전기화학식 · 광이온화식 센서의 Test결과

(2) 전자코의 최적화를 위한 전처리 장비개발

앞서 실험한 결과를 토대로 본 연구에서 개발한 전자코(Sensor type)의 향미성분 추출조건 최적화를 위하여 시료사용량(0~6 g), 및 총 4가지 전처리 용기(0.25 L, 0.5 L, 1 L, 1.6 L 용

기)에 대한 성능평가를 진행하였다. 실험에 사용된 재료는 배추김치와 총각김치의 향미성분이며 전처리 장치를 최적화하기 위하여 5가지 형태의 전처리 장치로 비교 분석하였다. 전처리 장치를 사용하여 비교 평가한 결과, 김치 종류에 관계없이 주입량이 많은 4 L bottle과 100 mL liquid bottle이 높은 감응도를 나타냈다. 다공성 소수막을 이용하는 1 mL liquid bottle은 소량의 주입량으로 낮은 감응도를 보였으며, 분석시간이 지남에 따라 가라앉는 김치 국물의 특성 때문에 재현성을 높이기 위해 주기적으로 시료 균질화가 필요함을 확인하였다. 무취백을 이용한 경우에는 발효기간에 따라 생성되는 김치 공기와 김치 국물을 활성탄을 통과시킨 공기를 1,000 배 정도 희석하여 분석하였고, 무취백을 이용하여 김치 공기를 분석한 경우가 1 mL liquid bottle보다 더 낮은 감응도를 나타냄을 알 수 있었다.

본 실험을 위해 센서형 전자코에 적용한 12종의 센서는 크게 반도체식과 전기화학식으로 나뉘어져 있으며, 김치 시료의 경우, 반도체식 센서는 전처리 장치와 센서 간의 유의적인 차이를 확인하였으나($p < 0.05$), 전기화학식 센서는 대부분 낮은 감응도를 나타내어 유의적인 차이를 보이지 않았다. 특히, M09와 E09 센서는 고농도의 시료에도 반응성을 보이지 않아 김치 시료에 부적합한 센서임을 확인하였고, M01, M02, M03, M04, M05와 같은 반도체식 센서 5종은 전처리 장치에 따른 감응여부를 비교분석하였다. GC/MS와 GC type 전자코의 분석 결과, S-containing compounds와 aliphatic hydrocarbons compounds가 김치 품질평가를 위한 지표로 활용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 추후 진행될 연구는 품질지표로 활용될 수 있는 물질에 대해 보다 선택적으로 감응할 수 있는 센서를 추가적으로 적용하여 센서형 전자코의 성능을 최적화 할 것이다.

표 3.34. 전처리 장비에 따른 배추김치의 향미성분 분석

센서명	전처리장비				
	A	B	C	D	E
M01	1.0034 ± 0.00 ^a	0.9535 ± 0.00 ^b	0.2566 ± 0.00 ^d	0.0410 ± 0.00 ^e	0.7971 ± 0.01 ^c
M02	1.1113 ± 0.00 ^a	1.0546 ± 0.00 ^b	0.7749 ± 0.01 ^d	0.1539 ± 0.01 ^e	0.9096 ± 0.00 ^c
M09	0.0010 ± 0.00 ^a	0.0010 ± 0.00 ^a	0.0010 ± 0.00 ^a	0.0001 ± 0.00 ^b	0.0010 ± 0.00 ^a
M03	0.9338 ± 0.00 ^a	0.8987 ± 0.00 ^b	0.2128 ± 0.00 ^d	0.0117 ± 0.00 ^e	0.7311 ± 0.01 ^c
M04	1.0023 ± 0.00 ^a	0.9181 ± 0.00 ^b	0.4473 ± 0.01 ^d	0.0510 ± 0.00 ^e	0.6882 ± 0.04 ^c
M05	1.1092 ± 0.00 ^a	1.0393 ± 0.00 ^b	0.4695 ± 0.01 ^d	0.0197 ± 0.00 ^e	0.8864 ± 0.01 ^c
P01	1.1802 ± 0.00 ^a	1.1807 ± 0.00 ^a	0.0678 ± 0.00 ^c	0.0262 ± 0.00 ^d	0.9007 ± 0.04 ^b
E01	0.1369 ± 0.00 ^b	0.1389 ± 0.00 ^a	0.0981 ± 0.00 ^d	0.0981 ± 0.00 ^d	0.1192 ± 0.00 ^c
E04	0.9457 ± 0.03 ^a	0.1506 ± 0.01 ^b	0.0768 ± 0.00 ^d	0.0750 ± 0.00 ^e	0.1081 ± 0.00 ^c
E03	0.1022 ± 0.00 ^d	0.1199 ± 0.00 ^b	0.1045 ± 0.00 ^c	0.1042 ± 0.00 ^c	0.1292 ± 0.00 ^a
E06	1.1398 ± 0.00 ^a	0.1482 ± 0.00 ^b	0.0750 ± 0.00 ^d	0.0750 ± 0.00 ^d	0.1280 ± 0.00 ^c
E09	0.0690 ± 0.00	0.0690 ± 0.00	0.0690 ± 0.00	0.0690 ± 0.00	0.0690 ± 0.00

표 3.35. 전처리 장비에 따른 총각김치의 향미성분 분석

센서명	전처리장비				
	A	B	C	D	E
M01	0.9976±0.00 ^b	0.9764±0.00 ^c	0.3679±0.01 ^d	0.0136±0.00 ^e	1.0018±0.00 ^a
M02	1.0042±0.00 ^a	0.9937±0.00 ^b	0.9090±0.01 ^d	0.1945±0.00 ^e	0.9338±0.00 ^c
M09	0.0010±0.00	0.0010±0.00	0.0010±0.00	0.0010±0.00	0.0010±0.00
M03	0.9594±0.00 ^a	0.9377±0.00 ^b	0.3033±0.00 ^c	0.0114±0.00 ^d	0.9589±0.00 ^a
M04	0.8099±0.00 ^a	0.7917±0.00 ^b	0.5881±0.01 ^d	0.0744±0.00 ^e	0.6934±0.00 ^c
M05	0.9550±0.00 ^a	0.9236±0.00 ^b	0.6212±0.01 ^d	0.0192±0.00 ^e	0.8905±0.01 ^c
P01	1.1806±0.00 ^a	1.1808±0.00 ^a	0.1429±0.00 ^b	0.0271±0.00 ^c	1.1808±0.00 ^a
E01	0.1023±0.00 ^c	0.1052±0.00 ^b	0.0975±0.00 ^d	0.0980±0.00 ^d	0.1098±0.00 ^a
E04	1.1060±0.00 ^a	0.1689±0.01 ^b	0.0750±0.00 ^d	0.0774±0.00 ^d	0.1134±0.00 ^c
E03	0.1008±0.00 ^c	0.1038±0.00 ^b	0.1042±0.00 ^b	0.1039±0.00 ^b	0.1245±0.00 ^a
E06	1.1416±0.00 ^a	0.1422±0.00 ^c	0.0810±0.00 ^d	0.0750±0.00 ^e	0.1446±0.00 ^b
E09	0.0690±0.00	0.0690±0.00	0.0690±0.00	0.0690±0.00	0.0690±0.00

All values are mean±SD.

A : 4 L bottle, B: 100 mL bottle, C : 1 mL bottle, D : Air pack I, E : Air pack II

a-d : Means with different letters in the same row are significantly different at P<0.05 by Duncan's multiple range test.

6. GUI 방식의 OS 및 통합 서버 플랫폼 개발

가. GUI의 정의

GUI는 Graphic User Interface의 약자이다. 인터페이스(Interface)는 원론적인 측면에서 2개의 다른 세계가 접하는 곳에서 발생하는 면을 가르치는 화학 용어이다. 다른 2개의 물질이 접하는 면이라는 것에서 “계면”이라고도 번역하는데, 계면화학, 계면 활성제, 계면 장력 등으로도 사용되는 용어이다. 여기에서 파생되어 사람과 도구 및 기계와의 접점, 도구·기계와 대상의 접점을 의미하는 것으로 쓰이게 되었다⁽⁵⁰⁾. 쉽게 말하면 이것은 문자 그대로 컴퓨터와 사용자 사이의 대화를 가능하게 해주는 소프트웨어를 말한다. 인터페이스란 양쪽을 서로 이해하게 하는 매개체로, 일종의 번역기 역할을 한다. 인터페이스가 매개해주는 양쪽의 관계란 물질적인 것을 뜻하는 것이 아닌, 의미나 표현 같은 ‘의미론적인’ 것을 말한다⁽⁴⁵⁾. 최근의 디지털 그래픽 유저 인터페이스(Graphic User Interface)는 말 그대로 사용자가 전자화된 시각표시 매체를 통하여 필요작업을 수행하고자 할 때, 필요한 조작정보를 회화적으로 사용자에게 제공하는 인터페이스를 말한다⁽⁴⁸⁾. GUI는 인터페이스를 제공하는 미디어에서 시각적으로 기능을 인지하는 방법이다. 텍스트 기반의 컴퓨터 명령방식에서 그림으로 전환하면서 사용방식이 친근해졌다.

즉, GUI는 그래픽을 통해 사용자와 시스템간의 인터페이스를 구현한 것이다. 초기에는 텍스

트와 키보드 중심이었으나 오늘날에는 미려한 색상과 터치스크린 등 많은 발전을 하였으며 사용자가 제품을 구매할 때 가장 중요한 부분으로 인식되어 GUI의 성능 또한 중요성이 부각되어 왔다. 현재 대부분의 실시간 운영체제에서도 GUI를 지원한다.

GUI구성 요소들 중 윈도우는 GUI의 기본 컴포넌트로서 각 영역에 서로 다른 어플리케이션의 제어하에 뒹으로써 독립적인 입/출력 장치처럼 동작 할 수 있다. 또한 사용자가 여러 프로세스 결과를 동시에 볼 수 있도록 만들고 입력 디바이스로 윈도우를 선택하여 입력받을 프로세스를 지정할 수도 있다.

나. GUI방식의 OS개발

금번 연구에서 개발된 김치 전자코는 이동이 편리한 Portable 형식으로 제작되었으며 사용자의 편의를 위해 WinCE 기반의 7.1 Inch 터치스크린방식으로 구성되어 있다.

(1) 메인화면

(가) 김치 항목 선택

김치 전자코 System의 전원을 켜면 그림 3.72와 같은 화면이 나타난다. 김치의 종류와 제조 공정에 쓰이는 부재료를 선택하여 세부항목으로 이동할 수 있도록 구성하였다. 그림 3.72의 김치를 선택하면 소비가 가장 많은 배추김치와 총각김치를 선택 할 수 있다(그림 3.73). 배추김치와 총각김치 중 측정하고자 하는 제품을 터치하게 되면 김치 제조 공정(절임, 버무림, 발효) 가운데 측정하고자 하는 단계의 화면을 터치하고 측정을 시작할 수 있다(그림 3.74).



그림 3.72. 식품전자코 메인화면



그림 3.73. 김치 선택



그림 3.74. 김치 제조과정 선택

(나) 재료 선택화면

메인화면(그림3.72)에서 재료를 선택하게 되면 김치를 제조하는데 사용되는 재료를 선택 할 수 있도록 구성되어 있다. 김치의 종류 중 가장 소비가 많은 배추김치기준으로 재료구성을 하였으며, 재료의 종류로는 김치의 주원료인 배추와 부재료인 마늘, 생강, 젓갈등을 측정할 수 있도록 구성하였다(그림3.75).



그림 3.75. 김치 재료 선택

(2) 측정화면

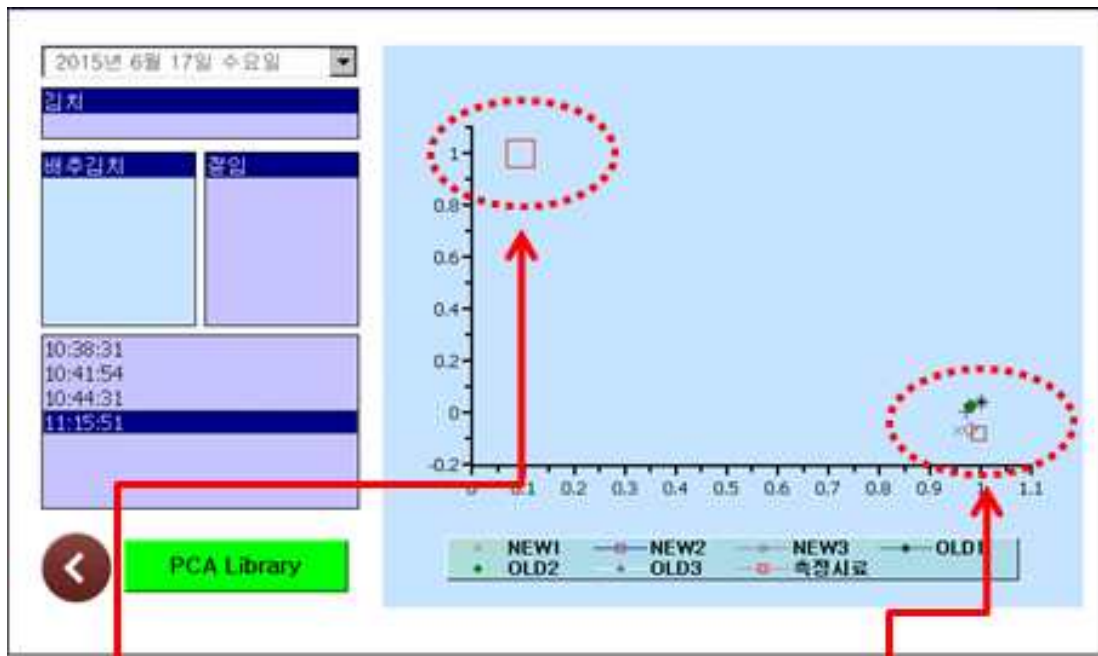
최종항목을 선택하면 그림 3.76과 같이 나타나며 시작버튼을 터치하면 측정이 시작되며 그림 3.77과 같이 측정값이 그래프로 나타난다. 측정결과는 그림 3.78과 같이 라이브러리에 저장된 데이터와의 유사도를 표현하도록 하였다. 그림 3.78의 경우 측정된 시료가 라이브러리에 저장되어 있는 데이터와 유사한 물질이 없다는 것을 의미하며 측정된 값이 라이브러리에 저장되어 물질과 유사할수록 그래프에서 가까이 표현된다.



그림 3.76. 측정 초기화면



그림 3.77. 측정화면



측정시료

라이브러리에 저장되어 있는 데이터

그림 3.78. 측정결과 화면

(3) 설정화면

그림 3.79에 나타난 설정 버튼을 클릭하면 Password를 입력하고 OK버튼을 누르면 설정 초기 메뉴화면이 나타난다(그림 3.80). M.Time을 터치하면 시스템 운영 Type(한번측정, 연속측정 중 선택)과 System 사용환경(Ambient, Stack), 각 파트별 측정시간 등을 선택 할 수 있다. 그림 3.81의 ①의 이전버튼을 터치하면 Setup 화면으로 이동하며 ②를 누르면 M.Time 설정값을 저장할 수 있다.

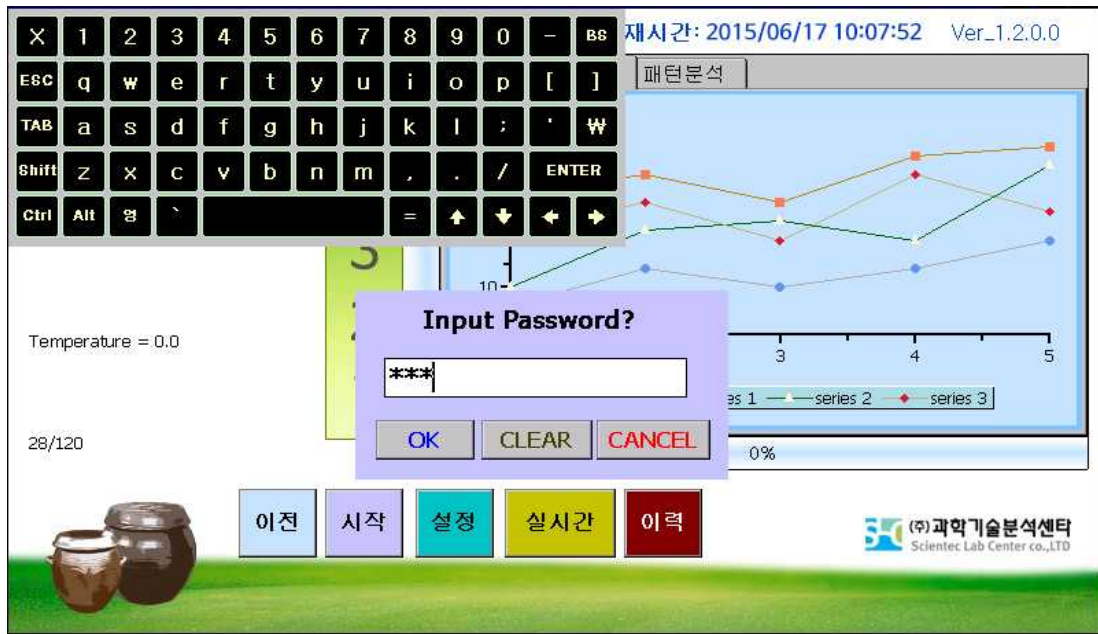


그림 3.79. Password 입력화면

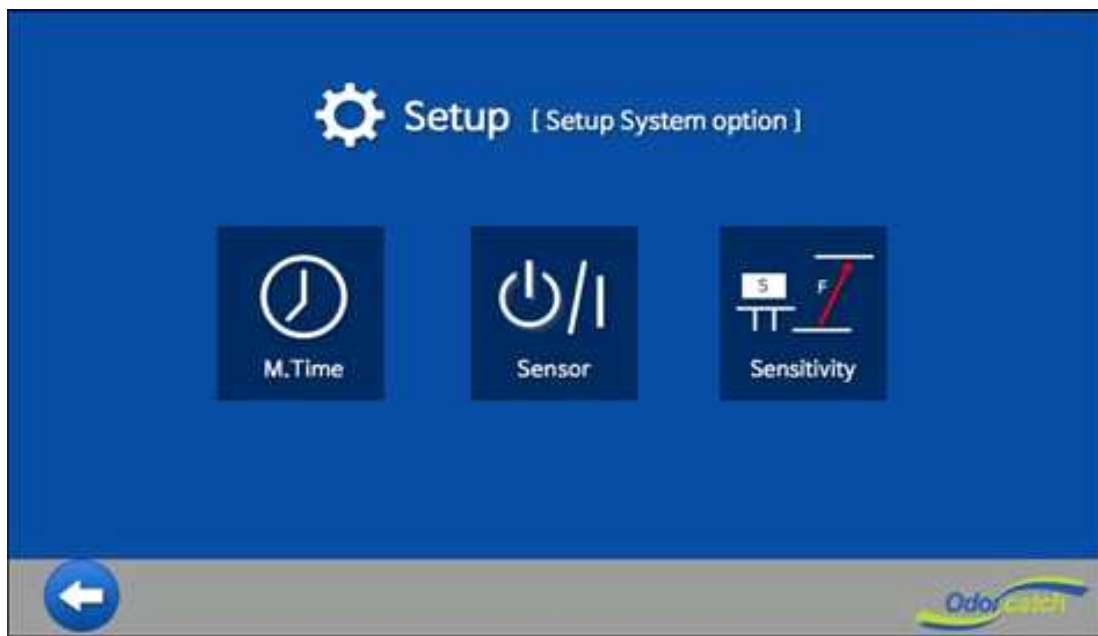


그림 3.80. 설정 초기 메뉴화면

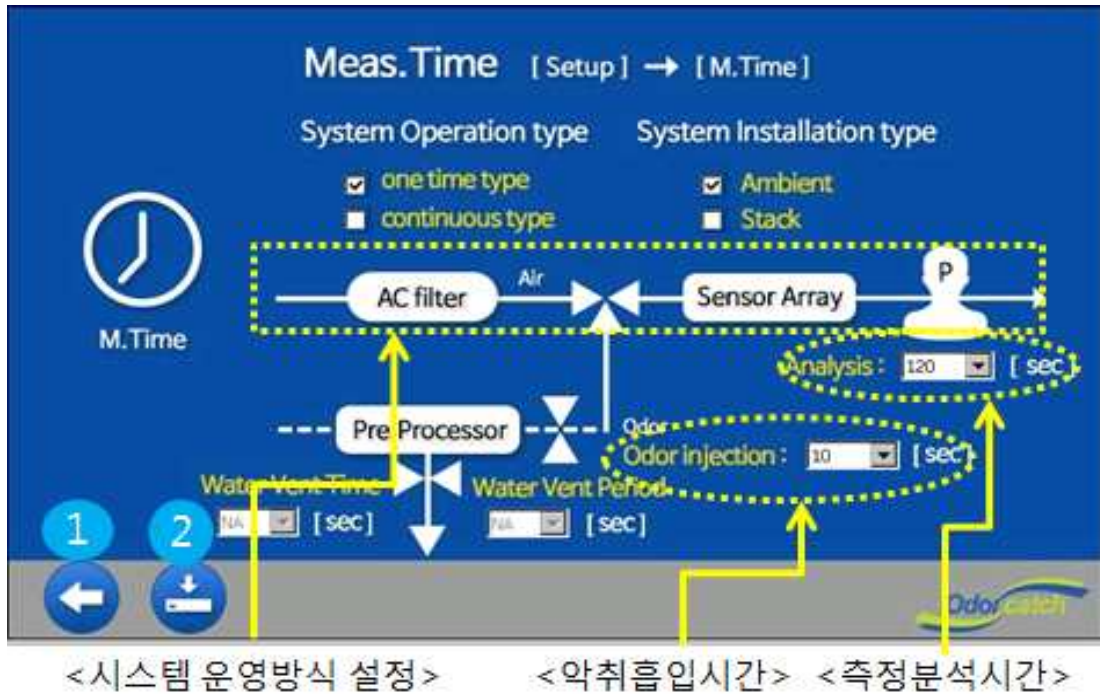


그림 3.81. M Time 설정화면

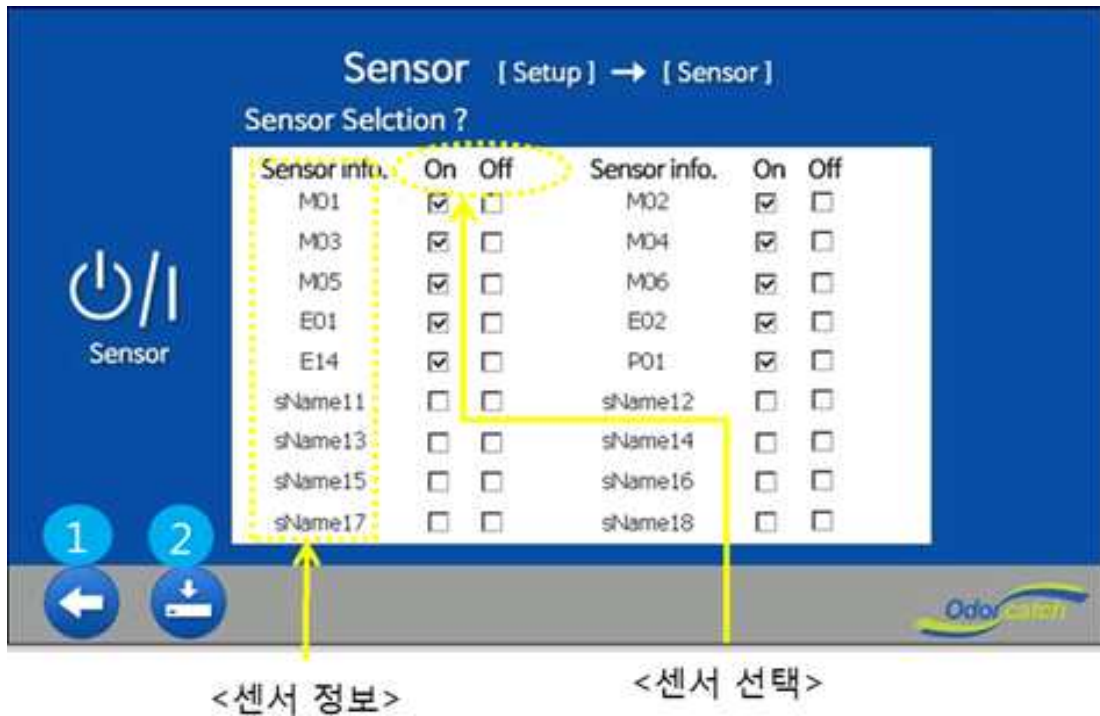


그림 3.82. Sensor 설정화면

그림 3.82는 설정 화면의 Sensor버튼을 터치하면 나타나는 화면으로 센서모듈을 장착할 때 자동으로 센서를 인식하도록 되어 있다. Sensor info는 현재 장착되어 있는 센서의 정보 명칭을 말하며 센서 활용여부는 On/Off 선택을 통하여 설정할 수 있다. 설정초기화면에서

Sensitivity를 선택하면 그림 3.83과 같이 나타난다. 센서 모듈을 장착할 경우 자동으로 센서를 인식하며 센서의 반응성이 감소 또는 증가 하였을 때 수정 할 수 있도록 구성하였다(그림 3.83).

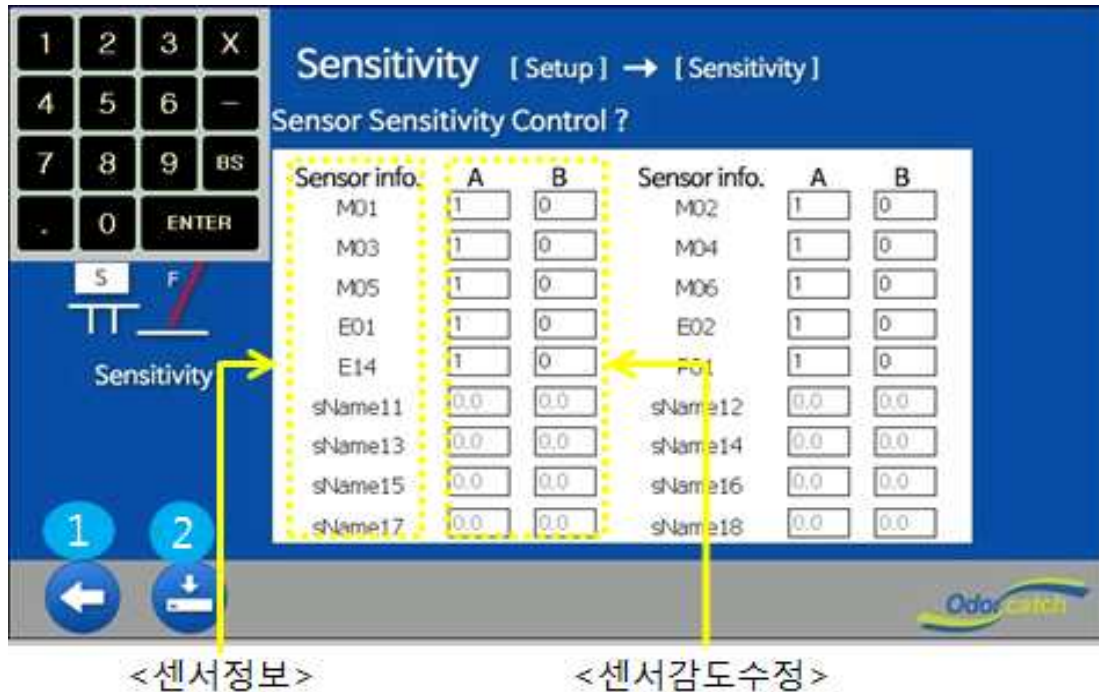


그림 3.83. Sensitivity 설정화면

다. GUI방식의 서버 플랫폼 개발

GUI방식의 서버 플랫폼 개발을 위해 그림 3.84와 같이 김치제조 공정의 Part별로 김치 전자코를 설치해 실시간 측정값을 유·무선 통신망을 활용하여 서버로 전송하고 관리자가 관리하기 쉽도록 구상하였다. 특히 김치의 향미성분에 가장 크게 영향을 미치는 공정인 절임공정, 발효공정, 양념 제조공정을 주된 화면으로 하여 김치전자코의 웹페이지를 구성하였으며 제품통계를 통하여 각 중정상의 불량률을 날짜별, 주간별, 월별로 검색할 수 있도록 하였다. 관련 구성화면을 그림 3.85 ~ 그림 3.89를 통해 나타내었다.

메인페이지에서는 김치의 제조 공정도와 함께 공정별 작업내용을 소개하고 절임, 발효, 양념 제조 공정의 실시간 향미측정값과 연동될 수 있도록 구성하였다. 각 공정을 클릭하면 실시간 측정자료와 함께 주성분분석(PCA), 패턴분석등을 한눈에 파악할 수 있도록 구성하였으며 사용자의 필요에 따라 측정자료를 검색할 수 있도록 자료검색란을 추가하였다.

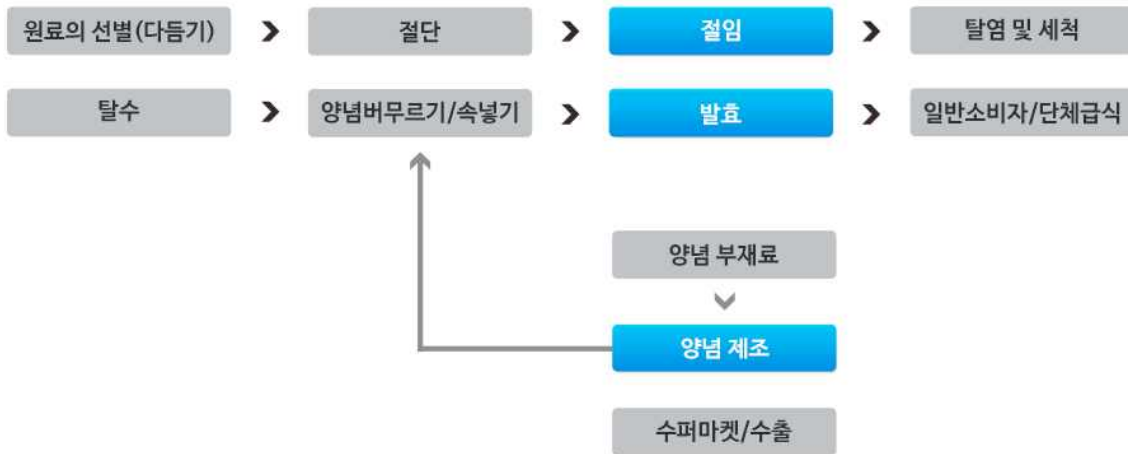


그림 3.84. GUI방식의 서버플랫폼 구상도

김치 전자코



김치제조 공정도



제품 통계 보기

제품 통계 보기

김치제조 공정별 작업내용

1. 원료: 배추, 무우등을 1차정선하여 비가식 부위를 제거함
2. 원료 정선: 공장 반입 후 2차정선, 이때 이물질 제거 및 비가식 부위 제거
3. 절단: 정선된 재료를 자동으로 절단
4. 절임: 염도 11%에 약 8~24시간 동안 절임 이는 계절이나 온도에 따라 시간이 변동됨
5. 세척: 자동 3단 세척기, 탈염 및 이물질 제거 후 3~4시간 탈수
6. 혼합: 양념을 분쇄한 후 고루 섞어서 절인 배추에 속을 채우거나 혼합기로 혼합
7. 포장: 규격단위별 개량 후 포장

(주)과학기술분석센터
Scientec Lab Center co.,LTD

그림 3.85. 김치 전자코 웹페이지 메인화면

김치 전자코

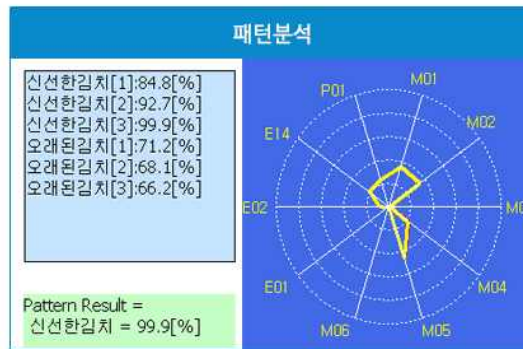
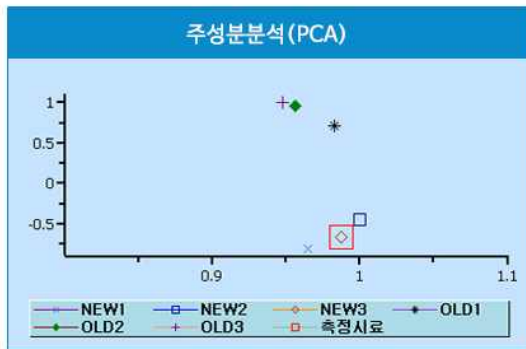


> 절입

김치제조 공정도명: 절 입

자료검색: 2015 년 06 월 24 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

측정시간	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	PO1	판정
2015/06/24 12:50:30	191.3	150.8	4.791	109.7	109.7	0.055	4.791	191.3	109.7	150.8	양호
2015/06/24 12:55:30	211.3	205.4	8.859	134.1	134.1	0.067	8.859	211.3	134.1	205.4	양호
2015/06/24 13:00:30	228.2	197.0	8.682	125.7	125.7	0.085	8.682	228.2	125.7	197.0	양호
2015/06/24 13:05:30	206.3	218.2	10.16	223.6	223.6	0.037	10.16	206.3	223.6	218.2	양호
2015/06/24 13:10:30	208.1	204.2	7.745	212.7	212.7	0.055	7.745	208.1	212.7	204.2	양호
2015/06/24 13:15:30	198.2	150.6	4.857	4.000	4.000	0.075	4.857	198.2	4.000	150.6	양호
2015/06/24 13:20:30	208.4	202.8	6.485	186.2	186.2	0.054	6.485	208.4	186.2	202.8	양호
2015/06/24 13:25:30	206.6	211.2	8.021	195.6	195.6	0.062	8.021	206.6	195.6	211.2	양호



(주)과학기술분석센터
 Scientec Lab Center co.,LTD

그림 3.86. 김치 전자코 웹페이지 절입공정 화면

김치 전자코

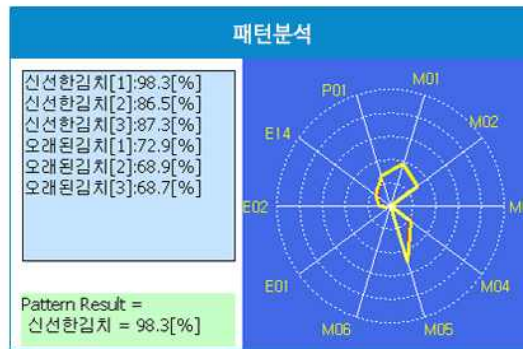
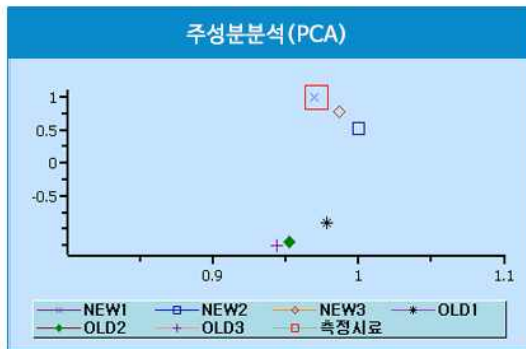


> 발효

김치제조 공정도명: 발효

자료검색: 2015 년 06 월 24 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

측정시간	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	PO1	판정
2015/06/24 12:50:30	195.3	153.8	4.881	115.7	118.7	0.025	4.791	191.3	111.7	140.8	양호
2015/06/24 12:55:30	221.3	210.4	8.841	136.1	139.1	0.061	8.859	211.3	138.1	225.4	양호
2015/06/24 13:00:30	224.2	199.0	7.682	147.7	127.7	0.084	8.682	228.2	124.7	198.0	양호
2015/06/24 13:05:30	256.3	221.2	11.16	275.6	224.6	0.037	10.16	206.3	220.6	212.2	양호
2015/06/24 13:10:30	214.4	218.2	8.742	236.7	217.7	0.055	7.745	208.1	213.7	201.2	양호
2015/06/24 13:15:30	199.4	154.6	6.257	5.000	4.120	0.070	4.857	198.2	5.102	154.6	양호
2015/06/24 13:20:30	214.4	217.8	7.485	187.2	182.2	0.052	6.485	208.4	181.2	202.8	양호
2015/06/24 13:25:30	223.6	219.2	6.021	192.6	199.6	0.062	8.021	206.6	190.6	211.2	양호



(주)과학기술분석센터
Scientec Lab Center co.,LTD

그림 3.87. 김치 전자코 웹페이지 발효공정 화면

김치 전자코

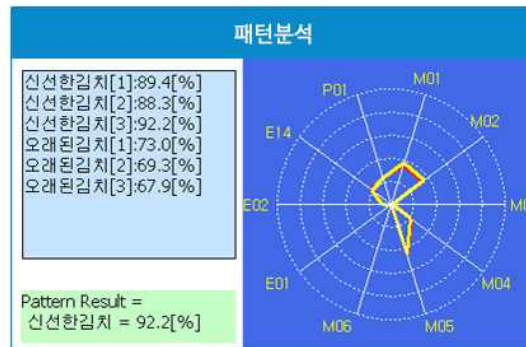
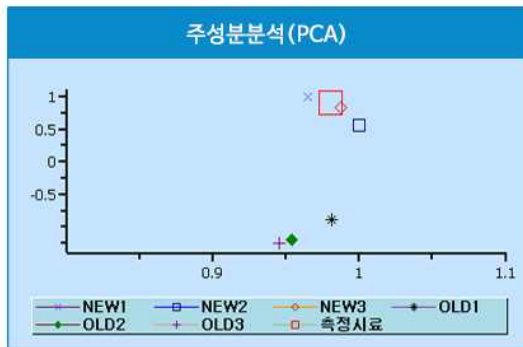


> 양념제조

김치제조 공정도명: 양념 제조

자료검색: 2015 년 06 월 24 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

측정시간	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	PO1	판정
2015/06/24 12:50:30	214.2	152.8	4.141	201.7	109.7	1.055	5.781	193.3	117.7	211.8	양호
2015/06/24 12:55:30	217.1	211.4	6.852	234.1	134.1	4.067	8.879	218.3	141.1	275.4	양호
2015/06/24 13:00:30	241.2	163.0	8.634	321.7	125.7	2.085	9.694	242.2	225.7	205.0	양호
2015/06/24 13:05:30	125.3	132.2	14.54	221.6	223.6	3.037	11.16	227.3	228.6	274.2	양호
2015/06/24 13:10:30	224.1	222.2	9.945	214.9	212.7	4.055	8.945	254.1	219.7	295.2	양호
2015/06/24 13:15:30	184.2	177.6	6.857	4.451	4.000	2.075	6.757	207.2	4.450	201.6	양호
2015/06/24 13:20:30	222.4	263.8	9.485	184.8	186.2	5.054	8.485	218.4	179.2	274.8	양호
2015/06/24 13:25:30	207.6	245.2	6.021	295.6	195.6	2.062	9.021	247.6	241.6	241.2	양호



(주)과학기술분석센터
 Scientec Lab Center co.,LTD

그림 3.88. 김치 전자코 웹페이지 양념 제조공정 화면

김치 전자코



> 통계 분석

[일일 통계]

자료검색: 2015 년 06 월 24 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

	샘플수	절임	발효	버무림	불량률
총각	2	0	0	0	0%
배추	15	0	0	0	0%

[주간 통계]

자료검색: 2015 년 06 월 17 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

	샘플수	절임	발효	버무림	불량률
총각	7	0	0	0	0%
배추	72	0	0	0	0%

[월간 통계]

자료검색: 2015 년 05 월 24 일 ~ 2015 년 06 월 24 일 검색

	샘플수	절임	발효	버무림	불량률
총각	36	0	0	0	0%
배추	284	0	0	1	0.35%

그림 3.89. 김치 전자코 웹페이지 제품통계보기 화면

제 4절. 김치 시료 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정

1. 전처리 방법 소개

가. Solid Phase Micro-Extraction(SPME) 방식

최근 향미물질의 추출을 위한 방법의 일환으로 Solid Phase Micro-Extraction(SPME)법이 각광 받기 시작하였다. 분배, 흡착, 친화력 또는 이온교환에 근거한 Solid Phase Micro-Extraction 방식은 수계에 용해된 유기물질의 추출에 이용되는 전처리 방법으로 분석목적물을 시료에서 적절한 고정상으로 도포된 Fused silica fiber에 흡착시킨 뒤 GC의 주입구를 통해 탈착시키는 시료 전처리 방법이다.

측정하고자하는 물질이 함유된 시료용액에 fiber를 담근 뒤, Sample matrix에 녹아있는 분석 목적물이 고정상에 흡착되기 시작하여 평형에 도달하면 GC에 fiber를 주입한다. 이 때 fiber에 흡착되었던 물질은 GC injector의 열에 의해 가열 탈착되어 분석이 시작된다. Solid Phase Micro-Extraction 방식은 한번에 추출되므로 추출 및 농축 시간이 짧고 Sample의 Loss가 적으며 Solvent를 사용하지 않으므로 실험자의 건강해도 무해하다는 장점이 있다. 또한 가장 큰 장점은 가열할 수 없는 시료에 효율적이며, 특별한 장치가 필요 없어 조작이 간편하고 검출한계가 ppt(ng/L)정도로 높다는 점이다.

SPME방식에 사용되는 Fiber 종류 및 Gage를 표 3.36을 통해 요약하였다. 일반적으로 김치 추출액에 사용되는 흡착섬유관의 재질은 polydimethyl siloxane과 polyacrylate가 주를 이루며, 흡착시간은 추출액 5ml의 vial에 넣은 다음 약 15분 ~ 30분 정도 40°C 에서 수조 상에서 포화시켜 분석하고 경우에 따라서 1시간 정도 포화시키는 경우도 있다. 포화가 완료되면 SPME fiber가 들어있는 holder를 GC의 주입부에 직접 주입하면 분석이 시작되고 약 2분간 정도 탈착시키며 분석이 이루어진다.

표 3.36. SPME Fiber 종류 및 Gauge

Description	Fiber gauge(Color)
75 μ m Carboxen/polydimethylsiloxane	24(검정)
85 μ m Carboxen/polydimethylsiloxane on a StableFlex fiber	24(하늘)
100 μ m Polydimethylsiloxane	24(빨강)
65 μ m Polydimethylsiloxane/divinylbenzene	24(파랑)
65 μ m Polydimethylsiloxane/divinylbenzene on a StableFlex fiber	24(분홍)
85 μ m Polyacrylate	24(흰색)
7 μ m Polydimethylsiloxane	24(초록)
30 μ m Polydimethylsiloxane	24(노랑)
65 μ m Carbowax/divinylbenzene	24(주황)
70 μ m Carbowax/divinylbenzene on a StableFlex fiber	24(연녹)
50/30 μ m DVB/Carboxen on PDMS on a StableFlex fiber	24(회색)
50/30 μ m DVB/Carboxen on PDMS on a 2cm StableFlex fiber	24(회색)
60 μ m Polydimethylsiloxane/divinylbenzene	24(갈색)
50 μ m Carbowax/templated resin	24(보라)

나. Dynamic Headspace 방식

김치향미물질 포집을 위해 주로 사용되고 있는 방법은 시료의 Headspace에 있는 성분을 밀폐된 관을 통하여 질소나 헬륨과 같은 기체로 Purging을 하고, Acetone과 얼음, dry ice 등으로 싸여 있는 cold trap에서 향미성분을 포집하는 방법과 물과 함께 시료를 용기에 넣고 가열한 다음 증기와 함께 비등하는 향미성분을 냉각관에 통과시켜 포집한 다음 용매로써 추출하는 방법 등이 있다.

하지만 이러한 실험들은 방법이 복잡할 뿐만 아니라 시간 및 비용이 많이 소비되는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 최근 시료의 headspace에 있는 향미성분을 직접분석기기에 도입하는 Dynamic headspace 분석법이 개발되어 실험을 단순화하는 동시에 정확한 데이터를 얻을 수 있게 되었다.

2. 전처리 방법에 따른 김치 시료분석

가. Solid Phase Micro-Extraction(SPME) 방식

(1) 실험방법

배추김치 및 총각김치에 대한 향미성분은 GC/MS(7890 gas chromatograph/5975 mass selective detector, Agilent Co., USA)로 측정하였다. 향미성분은 포집은 Solid Phase Micro Extraction(SPME)법을 사용하였으며, 마쇄한 시료를 Head-space vial(20 mL, 22.5 mm*75.5 mm)에 취한 다음 40°C에서 300 rpm으로 교반하면서 30분 동안 SPME fiber(50/30 µm DVB/CAR/PDMS, SUPELCO, USA)에 흡착시킨 후 GC에 주입하였다. 또한 SPME를 이용한 향미성분 추출조건 최적화를 위하여 시료량(0.1, 0.3, 0.5, 0.9 g)에 따른 피크 패턴을 분석하였다. GC/MS에 사용한 컬럼은 DB-5(0.25 mm*30 m, film thickness 0.25 µm)이며, 이온화는 electron impact ionization(ED) 방법을 사용하였다. Ionization voltage와 ion source voltage의 온도는 각각 70 eV와 230°C로 설정하였다. MS 조건은 SCAN mode로 분자량 측정범위는 40~550 (m/z)로 설정하였고, 운반기체는 고순도헬륨(UHP He)을 사용하여 1 mL/min 유속으로 분석하였다. GC/MS 분석조건은 비교실험을 통하여 최적분석조건을 확립하였으며, 분석조건은 표 3.37과 같다. GC/MS에 의해 분리된 각 피크는 mass spectrum library(NIST08, WILEY 7N)에 근거하여 분석하였다.

표 3.37. 향미성분 분석을 위한 GC/MS 분석조건

GC/MS	Parameters	분석방법 ①	분석방법 ②
	Column	DB-5 (I.D. 0.25 mm * Length 30 m, film thickness 0.25 µm)	
	Carrier gas	He	
	Flow rate	1 mL/min	
	Injector temp.(°C)	280	200
	Detector temp.(°C)	250	250
	Oven Temp.°C	40 (5 min) to 200 (10 min) at a rate of 5 °C/min	40 (5 min) to 200 (15 min) at a rate of 4 °C/min
	Injection volume		1 µL
	Split ratio	Split (20:1, 20 mL/min)	Splitless
	Run time(min)	47.00	60.00
	Solvent delay(min)	3.00	
	Mass range(m/z)	40~550	

(2) 실험결과

(가) 배추김치

배추김치의 향미성분 분석조건을 최적화하기 위하여 당일 제조된 김치시료의 분석 양을 달리하여 조사한 문헌에 나와 있는 2가지 GC/MS 분석조건으로 비교분석하였다. SPME fiber를 이용하여 휘발성 향미성분을 분석할 경우, SPME에 향미성분 흡착 효율을 일정하게 하기 위하여 시료의 양(0.1, 0.3, 0.5, 0.9 g)에 변화를 주어 분석 최적량을 결정하였다. 분석 결과, 시료량 증가에 따라 같은 패턴으로 증가하는 김치 향미성분을 확인하여 최적 시료무게를 0.5 g으로 결정하였다. 분석방법①의 경우 Dimethyl disulfide, Methyl 2-propenyl disulfide, Dimethyl trisulfide, 4-isothiocyanato-1-Butene, Diallyl disulphide, 3-diethylaminocar-3-Butenoic acid 등 총 27종의 휘발성 향미성분을 확인할 수 있었고, 분석방법②의 경우 Methyl 2-propenyl Disulfide, Dimethyl trisulfide, 4-isothiocyanato-1-Butene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, Diallyl disulphide, N-(n-Propyl)-1,3-propanediamine, N,N-di-n-Propylaniline, Diallyl disulphide, Di-2-propenyl trisulfide 등 총 73종의 휘발성 향미성분이 검출되었다. 두가지 분석방법으로 분석한 결과, 김치의 숙성(발효)정도에 따른 변화를 관찰하여 김치의 품질지표를 선정하기 위하여 더 많은 휘발성 성분을 검출할 수 있는 분석방법②를 최적분석법으로 설정하였다. 설정된 최적의 분석방법을 통하여 저장 온도 및 기간에 따른 배추김치 향미성분 변화를 GC/MS로 분석하였고, 분석방법에 따른 Chromatogram은 그림 3.90과 같다.

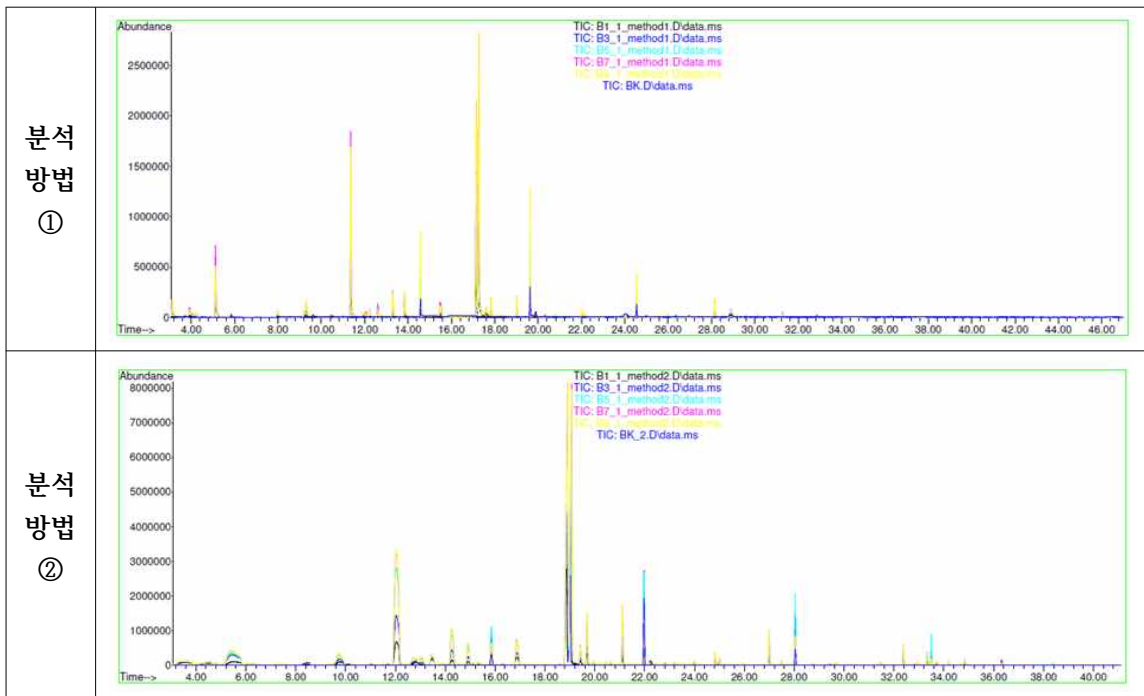


그림 3.90. GC/MS 분석조건에 따른 배추김치의 향미성분 크로마토그램

저장에 따른 배추김치의 휘발성 향미성분을 동정하기 위해 휘발성 성분분석에 많이 사용되고 있는 SPME방법을 통하여 포집된 휘발 성분에 대해 GC/MS 분석을 진행하였으며, 저장 온도 및 기간에 따른 향미성분 분석결과는 표 3.38 ~ 표 3.40에 나타내었다. 동정한 결과, 배추김치로부터 92~114종의 휘발성 성분이 분리 동정 되었고, Dimethyl disulfide, 1,3-Dithiane, Dimethyl trisulfide, 4-isothiocyanato-1-Butene, 4-Ethyl-5-methylthiazole, Diallyl disulphide, Methyl (methylthio)methyl disulfide, Dimethoate, Dimethyl tetrasulfide, Benzenepropanenitrile, 1,1-dichloro-ethene, Camphene 등의 화합물들이 주요 성분으로 동정되었다.

숙성중인 김치에는 다양한 향기성분이 존재하여 김치 맛에 중요한 역할을 하는데, 지금까지 보고되어진 김치의 향미성분은 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, methyl propyl disulfide, methyl trisulfide 등의 황화합물과 ethanol, acetic acid, camphene, 1-phellandrene, allyl mercaptan 등이 주로 알려져 있다. 이미 보고된 바와 같이 황화합물은 강한 향미특성을 나타내지만 휘발성이 강한 특성을 가지는 성분들로 주로 김치의 부재료로 사용된 마늘, 양파 및 파 등의 Allium속에서 생성되며, 마늘의 첨가가 황화합물의 생성에 큰 영향을 주어 allyl sulfide 관련 화합물은 마늘에서 대부분 유래하지만, propyl sulfide 관련 화합물들은 파에서 유래하는 것으로 보고하고 있다. 본 연구 결과에서도 황화합물이 주를 이루어 기존 보고된 물질과 일치하였고, 마늘 유래 allylmethyl sulfide 화합물은 유일하게 저장기간에 따라 숙성과 함께 증가하는 경향을 보였으나 그 외의 황화합물의 함량은 대부분 감소하는 경향을 보였고, 그 중 Dimethyl disulfide, Dimethyl trisulfide 등의 황화합물은 주로 cystein sulfoxide lyase의 효소반응에 의해 생성된 후 다른 carbonyl류 및 alcohol류 등과 상호반응하여 다른 성분들로 전환되기 때문인 것으로 여겨진다.

camphene 등 terpenes의 종류인 성분들은 상대적으로 정량값은 높았지만 이와 같은 화합물들은 황화합물에 비해 역치가가 상대적으로 매우 높아, 김치의 향미특성에는 큰 영향을 주지 못할것으로 여겨진다. 배추의 특징적인 향기 성분으로 보고되어 있는 4-isothiocyanato-1-Butene이 본 실험에서도 동정되었으며⁽²⁷⁾, 적숙기에서 가장 높은 함량을 보이다가 발효과정에 따라 감소되는 경향을 확인하였다. 이와 같이 제조 직후에 비해 각 저장온도에 따른 적숙기에서 증가하는 경향을 보이는 화합물로 4-Ethyl-5-methylthiazole, 4-Ethyl-5-methylthiazole, 3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone, 3-(methylthio)-Propionic acid 등이 확인되었다. 절임배추에서 유래되는 glucosinolate 분해 산물인 Benzenepropanenitrile 및 allicin으로부터 생성되는 2-Vinyl-1,3-dithiane 화합물 또한 동정되었으며, Benzyl Alcohol, Phenylethyl Alcohol 등 Alcohol류는 숙성기간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 다른 주요 화합물들은 숙성기간이 경과함에 따라 함량은 다르게 나타났으나, 경향성은 확인되지 않았다.

표 3.38. GC/MS(SPME)를 이용한 배추김치의 향미성분(20℃)

Peak no.	RT	Volatile compounds	Area(total ion counts*10 ⁶)		
			Unfermented	Fermented for 2 days at 20℃	Fermented for 30 days at 20℃
1	3.412	Allylmethyl sulfide	-	-	4.35
2	4.456	Dimethyl disulfide,	70.99	5.67	7.29
3	5.098	Cyclopropylacetonitrile	-	4.96	6.99
4	6.945	Hexamethyl-cyclotrisiloxane	0.42	1.62	3.19
5	8.321	(E)-2-Hexenal,	8.34	-	-
6	8.688	5-Cyano-1-pentene	341.43	365.23	614.60
7	9.090	p-Xylene	-	6.02	-
8	9.428	Allyl Isothiocyanate	-	2.79	-
9	9.836	Styrene	-	-	1.31
10	10.384	3,4-Dimethylthiophene	-	2.63	-
11	10.897	1,3-Dithiane	213.49	270.76	61.54
12	11.544	Isobutylisothiocyanate	68.30	76.17	41.64
13	11.865	1,4-Dithiane	27.00	15.17	-
14	12.296	Camphene	39.02	23.29	26.43
15	12.902	Benzaldehyde	44.36	4.71	11.90
16	13.135	Dimethyltrisulfide	172.66	132.20	27.42
17	13.765	4-isothiocyanato-1-Butene	264.90	3134.33	1786.87
18	13.975	Octamethyl-cyclotetrasiloxane,	94.01	-	-
19	14.330	2-methyl-6-Hepten-1-ol	6.96	26.64	33.42
20	14.493	(E,E)-2,4-Heptadienal	17.38	-	-
21	14.808	2,4-dimethyl-thiazole	-	10.70	-
22	15.100	(E,E)-2,4-Heptadienal	16.70	-	-
23	15.607	1-methyl-2-(1-methylethyl)-1-methyl-2-(1-methylethyl)-Benzene	-	-	1.93
24	15.811	.beta.-Phellandrene	-	88.62	99.67
25	15.840	4-methyl-1-(1-methylethyl)-Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	84.43	-	-
26	16.032	Benzyl Alcohol	-	-	3.01

27	16.528	3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	-	13.89	16.52
28	16.685	2,6-dimethyl-Octane	6.03	7.41	10.27
29	17.064	2,3-dimethyl-cyclohexanone	6.64	-	-
30	17.210	2,6-dimethyl-Octane	2.23	-	-
31	17.216	3-methyl-tridecane	-	4.93	4.76
32	17.589	3,5-Octadien-2-one	27.99	-	-
33	17.641	decyl 2-pentyl ester sulfurous acid	-	6.58	-
34	18.084	4-Ethyl-5-methylthiazole	2980.74	4671.92	3945.09
35	18.445	3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone	93.34	141.88	-
36	18.690	Diallyldisulphide	122.65	-	-
37	18.714	2-Vinyl-1,3-dithiane	-	166.53	-
38	18.714	3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	-	-	155.70
39	19.011	Dipropyl disulfide	26.00	62.42	155.17
40	19.145	Phenylethyl Alcohol	6.04	7.62	19.07
41	19.314	3-amino-2-thioxo- 4-Thiazolidinone	-	15.67	-
42	19.594	2-fluoro-4-amino-pyrimidine	48.99	120.08	-
43	19.716	Methyl (methylthio)methyl disulfide	10.49	-	-
44	19.955	3,4-Dimethylthiophene	3.01	4.31	-
45	20.177	Dimethoate	-	183.06	167.33
46	20.346	Ethanesulfonyl chloride	-	2.18	-
47	20.544	(1R)-1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	2.70	2.91	-
48	20.666	Nonyl ester N-allyloxycarbonyl-d-Proline	-	13.79	21.32
49	20.788	(E,Z)-2,6-Nonadienal	7.00	-	-
50	20.882	1,2,4-trimethyl-cyclohexane	3.37	-	-
51	21.010	3-(1-methylethyl)-1,2,4-Thiadiazol-5-amine	-	7.77	8.92
52	21.068	butyl-Cyclopentane	2.17	-	-
53	21.173	4-ethyl-Phenol	-	-	11.29
54	21.494	Borneol	6.22	9.04	12.18
55	21.756	3,4-Dimethylthiophene	1.069	2.27	-
56	21.820	3-Carene	1.04	-	-

57	22.170	2-methyl-4-propyl-Thiazole	39.58	39.99	32.24
58	22.380	7,7-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[2.2.1]heptane	3.26	-	-
59	22.386	1-methyl-4-(1-methylethylidene)-Cyclohexene	-	2.91	7.80
60	22.432	1-isothiocyanato-Hexane	5.05	9.92	-
61	22.438	1-isothiocyanato-Butane	-	-	7.46
62	22.572	trans-2-methyl-3-propyl-Oxirane	-	4.22	-
63	23.085	Dimethyl tetrasulfide,	25.65	29.97	-
64	23.248	2,6,6-trimethyl-1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	-	5.48	4.97
65	23.254	Benzenepropanoylfluoride	13.04	-	-
66	23.971	Benzenepropanenitrile	182.82	75.14	74.11
67	24.379	3-Carene	5.66	4.31	4.76
68	24.740	2-Methyl-4,5-pyrimidinediamine	-	6.36	-
69	25.026	.alpha.-ethylidene-Benzeneacetaldehyde	6.08	-	-
70	25.603	Isobornyl acetate	1.68	-	-
71	25.918	2-Undecanone	6.60	7.33	4.75
72	26.203	Di-2-propenyl trisulfide	100.60	127.16	97.27
73	27.101	Trisulfide,dipropyl	-	5.64	10.41
74	27.620	3,5-diethyl-1,2,4-Trithiolane	-	-	2.83
75	28.057	2,4-dimethylThiazole	-	0.97	-
76	28.343	2-methyl-Tridecane	1.74	2.31	2.95
77	28.453	2,6,6,9-tetramethyl-Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene	1.23	1.73	-
		(+)-Cycloisosativene	-	-	-
78	28.692	Copaene	1.99	3.02	4.00
79	28.902	Dimethyl tetrasulfide	4.10	7.58	-
80	29.153	(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)-1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	-	3.65	-
81	29.555	Tetradecane	1.45	2.15	2.62
82	30.219	4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one	0.75	-	-
83	30.488	1-isothiocyanato-Butane	-	1.90	-
84	31.059	(Z)-6,10-dimethyl-5,9-Undecadien-2-one	3.38	-	-
85	31.123	2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-1H-Benzocycloheptene	-	1.42	-

86	31.222	(Z)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-Dodecatriene	-	1.00	-
87	31.426	2,3,4,4a,5,6-hexahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-Naphthalene	-	1.11	-
88	31.426	[1aR-(1a.alpha.,4a.alpha.,7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-Cycloprop[e]azulene,	-	-	0.87
89	31.542	(2-isothiocyanatoethyl)-Benzene	146.73	86.12	51.12
90	31.636	tetradecamethyl-Cycloheptasiloxane	10.72	-	4.26
91	31.840	8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene2-Isopropenyl-4a	2.93	2.08	2.00
92	32.020	4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one	10.72	4.72	-
93	32.114	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene	21.08	25.76	24.65
94	32.399	decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-Cycloprop[e]azulene	-	-	3.05
95	32.551	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	-	-	53.90
96	32.580	2-Tridecanone	15.17	-	-
97	32.656	2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	-	5.08	5.29
98	32.732	Pentadecane	-	2.75	2.57
99	32.837	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	-	8.48	-
100	32.836	.alpha.-Farnesene	3.73	-	-
101	32.941	(S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-Cyclohexene,	7.41	10.73	11.81
102	33.087	16-Heptadecenal	1.70	-	-
103	33.250	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene,	-	-	1.26
104	33.431	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-Cyclohexene,	5.76	14.29	14.63
105	33.513	.alpha.-Farnesene	-	1.41	-
106	33.530	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-Benzofuranone	0.97	-	-
107	34.649	3-methyl- Tetradecane	-	0.84	-
108	35.745	Hexadecane	-	0.57	0.46
109	38.595	Heptadecane	2.93	3.63	3.40
110	38.688	2,6,10,14-tetramethyl-Pentadecane	0.95	1.01	0.96

표 3.39. GC/MS(SPME)를 이용한 배추김치의 향미성분(4℃)

Peak no.	RT	Volatile compounds	Area(total ion counts*10 ⁶)		
			Unfermented	Fermented for 2 weeks at 4℃	Fermented for 12 weeks at 4℃
1	3.431	Allylmethyl sulfide	-	23.79	6.2
2	4.398	Dimethyl disulfide,	119.28	52.59	124.22
3	6.234	Hexanal	0.69	-	-
4	6.916	Hexamethyl-Cyclotrisiloxane	2.13	0.98	1.7
5	8.653	5-Cyano-1-pentene	119.21	70.45	-
6	9.050	p-Xylene	-	2.70	3.07
7	11.538	Methylpropyl disulfide	85.82	-	-
8	11.550	Methyl isopropyl disulphide	-	62.58	66.81
9	11.836	1,3-Dithiane	64.97	44.08	58.78
10	12.296	Camphene	51.42	39.16	39.82
11	12.914	Benzaldehyde	18.08	3.18	7.55
12	13.124	Dimethyl trisulfide	293.13	155.31	259.96
13	13.957	Octamethyl-cyclotetrasiloxane	22.24	26.92	24.35
14	14.126	.beta.-Pinene	15.83	14.68	-
15	14.115	.beta.-Phellandrene	-	-	14.92
16	14.325	2-methyl-6-Hepten-1-ol	-	3.71	6.94
17	14.482	4-ethyl-Cyclohexene	9.38	1.16	5.87
18	14.587	Ethylester hexanoicacid		7.26	3.60
19	14.791	.alpha.-Phellandrene	7.55	5.46	6.54
20	15.082	(E,E)-2,4-Heptadienal	4.70	0.90	4.19
21	15.572	1-methyl-3-(1-methylethyl)-Benzene	3.48	-	-
22	15.834	4-methyl-1-(1-methylethyl)-Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	155.40	120.73	133.15
23	16.429	Benzeneacetaldehyde	4.24	2.67	2.82

24	16.528	3,7-dimethyl-, (Z)-1,3,6-Octatriene	4.70	5.07	3.94
25	16.673	2,6-dimethyl-Octane	-	5.69	5.19
26	17.041	(E)-2-Dodecenal	-	-	5.05
27	17.198	2,2,5-trimethyl-Hexane	-	-	3.86
28	17.618	2-ethylhexyl hexyl esterOxalic acid	-	6.14	-
29	19.005	Dipropyl disulfide	15.55	21.06	19.07
30	19.133	Phenylethyl Alcohol		6.48	8.78
31	19.576	5-Methylthiophen-3-ylamine	18.17	-	-
32	19.704	Methyl (methylthio)methyl disulfide	18.86	8.59	9.14
33	19.949	3,4-Dimethylthiophene	3.66	2.86	1.56
34	20.159	Dimethoate	262.46	287.76	281.11
35	20.520	(1S)-1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	-	-	2.46
36	20.777	(E,E)-2,6-Nonadienal	7.52	-	3.82
37	21.360	OctanoicAcid	-	-	3.22
38	21.488	Borneol	9.02	13.11	9.96
39	21.744	3,4-Dimethylthiophene	3.22	2.51	1.55
40	21.797	4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol	-	2.33	3.10
41	22.100	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	4.47	3.79	3.60
42	22.368	.alpha.,.alpha.4-trimethyl-3-Cyclohexene-1-methanol	-	4.00	4.11
43	22.374	7,7-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[2.2.1]heptane	4.38	-	-
44	22.426	1-isothiocyanato-Butane	3.35	-	-
45	22.450	Ethyl ester octanoic acid	-	4.98	-
46	22.502	2,6,6-trimethyl-1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	2.59	-	1.78
47	23.073	Dimethyl tetrasulfide	43.21	26.66	29.42
48	23.237	2,6,6-trimethyl-1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	7.07	-	-
49	23.423	3-Carene	-	1.32	-
50	23.546	3,7-dimethyl-6-Octen-1-ol	2.85	2.24	-

51	23.942	Benzenepropanenitrile	79.47	40.91	28.22
52	24.373	3-Carene	6.66	8.72	4.79
53	24.956	Nonanoic acid	-	3.85	10.18
54	25.020	(E)-3,7-dimethyl-2,6-Octadienal	13.94	3.55	-
55	25.597	Bornyl acetate	3.02	2.21	2.66
56	25.819	Dodecamethyl-cyclohexasiloxane	1.68	0.86	1.47
57	28.337	2-methyl-tridecane	1.93	1.39	1.86
58	28.448	(+)-Cycloisositivene	1.51	1.26	1.70
59	28.448	[1S-(1.alpha.,2.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,5.alpha.,7 octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-1,2,4-Metheno-1H-indene,			
60	28.686	Copaene	2.72	-	-
61	28.681	Copaene	-	2.29	2.81
		.alpha.-Cubebene			
62	28.797	3-Carene	1.04	1.00	1.04
63	29.147	[1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-Cyclohexane	4.04	3.76	3.74
64	29.281	(E)-2-Tetradecene	1.36	-	-
65	29.549	Tetradecane	2.00	1.64	1.98
66	31.117	[1S-(1.alpha.,2.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.,9R*)]-decahydro-1,5,5,8a-tetramethyl-1,2,4-Methenoazulene, (-)-3,7,7-trimethyl-11-methylene-Spiro[5.5]undec-2-ene	1.11	0.97	1.02
67	31.403	4-diene10s,11s-Himachala-3(12)	-	0.77	-
68	31.408	1aR-(1a.alpha.,4a.alpha.,7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-Cyclopropylazulene	-	-	0.99
69	31.525	(2-isothiocyanatoethyl)-Benzene	94.37	48.74	44.48
70	31.630	Tetradecamethyl-cycloheptasiloxane	13.51	26.72	13.96
71	31.828	2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	-	1.65	2.11
72	32.009	(E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one	5.20	2.93	3.21
73	32.108	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene	19.08	14.28	15.96
74	32.388	[1aR-(1a.alpha.,4a.alpha.,7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-decahydro-1,1,7-trimethyl-4-m	2.57	-	2.07

		ethylene-1H-Cycloprop[elazulene			
75	32.376	[1S-(1.alpha.,7.alpha.,8a.alpha.)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-Naphthalene,	-	2.34	-
76	32.539	1-(1,5-dimethylhexyl)-4-methyl-Benzene	44.65	45.52	43.06
77	32.539	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	-	-	-
78	32.650	1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene	5.42	4.54	5.02
79	32.726	Pentadecane	5.52	4.94	5.29
		.alpha.-Farnesene	9.05	8.18	7.22
80	32.825	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	-	-	-
81	32.936	(S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-Cyclohexene	11.07	8.83	9.30
82	33.081	Tridecanal	5.76	-	-
83	33.239	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene	-	1.06	1.09
84	33.425	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-Cyclohexene	14.70	11.69	12.55
85	35.308	isobutyl ester 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl Pentanoic acid	-	-	0.48
86	35.733	Hexadecane	0.75	-	0.48
87	38.584	Heptadecane	4.63	3.15	2.87
88	38.677	2,6,10,14-tetramethyl-Pentadecane	1.97	1.30	1.38

표 3.40. GC/MS(SPME)를 이용한 배추김치의 향미성분(10℃)

Peak no.	RT	Volatile compounds	Area(total ion counts*10 ⁶)		
			Unfermented	Fermented for 5 days at 10℃	Fermented for 12 days at 10℃
1	3.524	Allyl methyl sulfide	-	1.62	10.22
2	4.509	Dimethyl disulfide	164.0	43.81	88.48
3	6.199	Hexanal	1.77	2.97	-
4	8.659	5-Cyano-1-pentene	69.98	65.88	2.75
5	11.556	Methylpropyl disulfide	87.0	64.88	67.99
6	11.860	1,3-Dithiane	105.05	39.10	49.08
7	12.308	Camphene	48.02	49.88	46.94
8	12.902	Benzaldehyde	7.29	1.52	7.29
9	13.124	trisulfide imethyl	307.51	162.33	129.48
10	13.480	7,7-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[2.2.1]heptane	5.50	7.69	-
11	13.765	1-butylvinylmethyl Ether	169.30	-	-
12	13.771	4-isothiocyanato-1-Butene	-	444.43	-
13	13.963	Octamethyl-Cyclotetrasiloxane	23.39	24.69	19.55
14	14.132	.beta.-Myrcene	11.81	19.32	12.87
15	14.330	6-methyl-5-Hepten-2-ol	-	-	6.00
16	14.604	Hexanoicacid,ethylester	-	9.00	4.98
17	14.797	.alpha.-Phellandrene	6.79	7.22	6.58
18	15.112	(E,E)-2,4-Heptadienal	1.20	3.21	3.48
19	15.543	1-ethyl-2,3-dimethyl-Benzene	1.97	1.01	-
20	15.846	4-methyl-1-(1-methylethyl)-Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	150.16	158.59	148.51
21	16.435	Benzeneacetaldehyde	3.99	1.87	2.31

22	16.528	3-Carene	4.12	4.75	4.98
		3,7-dimethyl- 1,3,7-Octatrien			
23	16.854	2,6-Dimethyldecane	3.98	-	-
24	17.058	2,3-dimethyl-Cyclohexanone	-	-	3.98
25	17.070	(E)-2-Octenal	-	5.75	5.92
26	17.589	Decamethyl-tetrasiloxane	3.16	4.717	-
		Methyltris(trimethylsiloxy)silane			
27	18.026	4-Ethyl-5-methylthiazole	1004.39	1236.69	-
28	18.690	Diallyl disulphide	178.15	172.26	19.94
29	19.011	Dipropyl disulfide	14.17	24.40	-
30	19.151	Phenylethyl Alcohol	-	5.90	6.64
31	19.297	1,2-Dithiolane	5.85	-	7.19
		3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone			
32	19.582	5-Methylthiophen-3-ylamine	15.15	-	-
33	19.716	Methyl (methylthio)methyl disulfide	19.84	6.72	6.92
34	19.967	3,4-Dimethylthiophene	3.88	3.03	3.31
35	20.171	Dimethoate	246.65	231.92	245.09
36	20.538	1,7,7-trimethyl-, (1R)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	2.37	2.35	-
37	20.789	6-[4-Bromophenyl]-N,N-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3-amine	6.07	-	-
38	20.794	(E,E)-2,6-Nonadienal	-	5.64	-
39	21.197	Methyl 2-hydroxyethyl sulfoxide	5.94	4.86	-
40	21.500	Borneol	8.60	12.13	13.53
41	21.756	3,4-Dimethylthiophene	2.36	2.49	2.59
42	22.112	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	3.74	3.38	4.46
43	22.211	Methyl salicylate	-	-	3.35
44	22.380	(R)-1-methyl-5-(1-methylethenyl)-Cyclohexene	3.89	3.97	4.20

45	22.438	1-isothiocyanato-Butane	2.34	4.111	-
46	22.508	2,6,6-trimethyl-1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	2.43	1.36	1.93
47	23.085	Dimethyl tetrasulfide	38.31	-	-
48	23.097	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-5-ene	-	19.57	21.50
49	23.254	2,6,6-trimethyl-1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	4.89	4.70	4.46
50	23.435	3-Carene	1.22	1.53	1.64
51	23.546	(R)-3,7-dimethyl-6-Octen-1-ol	2.31	3.87	2.26
52	23.954	Benzenepropanenitrile	69.95	27.83	17.77
53	24.379	(1S)-3,7,7-trimethyl-Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene	6.84	10.25	8.03
54	24.921	Nonanoic acid	-	1.77	2.99
55	25.026	(E)-3,7-dimethyl-2,6-Octadienal	13.07	5.79	6.39
56	25.609	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl esterAcetic acid	2.52	2.96	2.67
57	25.731	Dodecamethyl-cyclohexasiloxane	-	1.61	0.61
58	25.930	2-Undecanone	-	6.67	-
59	26.204	Dodecamethyl-cyclohexasiloxane	151.09	188.24	-
60	26.670	1,1-dichloro-Ethene	21.08	21.59	-
61	28.349	2-methyl-Tridecane	1.28	-	1.55
62	28.453	3a.beta.,4.alpha.,5.alpha.,7[1S-(1.alpha.,2.alpha octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-1,2,4-Metheno-1H-indene,	1.13	1.764	-
63	28.442	(+)-Cycloisosativene	-	-	1.39
64	28.692	Copaene	2.01	3.04	2.52
65	28.809	3-Carene	1.01	1.35	1.28
66	29.159	[1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-Cyclohexane	3.62	4.42	4.05
67	29.555	Tetradecane	1.82	1.89	1.85
68	30.499	1-isothiocyanato-Butane	5.58	8.17	-

69	31.123	(4aS-cis)-2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-1H-Benzocycloheptene,	0.97	3.54	1.08
70	31.210	(E)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-Dodecatriene	-	-	0.91
71	31.537	(2-isothiocyanatoethyl)-Benzene	80.84	75.84	29.01
72	31.642	tetradecamethyl-Cycloheptasiloxane	20.85	29.86	24.22
73	31.840	2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	-	-	1.55
74	32.020	4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one	2.81	3.17	2.63
75	32.114	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene	13.18	16.79	13.94
76	32.388	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a.alpha.,4.alpha.,4a.beta.,7b.alpha.)]	1.85	2.35	2.23
77	32.545	1-(1,5-dimethylhexyl)-4-methyl-Benzene	35.07	40.98	43.21
78	32.656	1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene	3.94	5.39	4.57
79	32.732	Pentadecane	3.71	5.15	3.47
80	32.837	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	6.57	8.80	7.46
81	32.942	(S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-Cyclohexene	7.88	10.57	8.61
82	33.239	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene,	-	1.40	0.82
83	33.437	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-Cyclohexene,	11.30	14.95	12.17
84	34.084	3-(methylthio)-Propanoic acid	26.13	37.41	-
85	34.474	.gamma.-Elemene	-	-	0.73
86	35.745	Hexadecane	0.63	0.66	0.61
87	36.497	1,3,5,7-Tetraethyl-1-ethylbutoxysiloxycyclotetrasiloxane	1.83	-	-
88	38.595	Heptadecane	2.74	3.80	3.18
89	38.689	2,6,10,14-tetramethyl-Pentadecane	1.33	1.70	1.51
90	39.021	Tetradecyl-oxirane	3.03	-	-

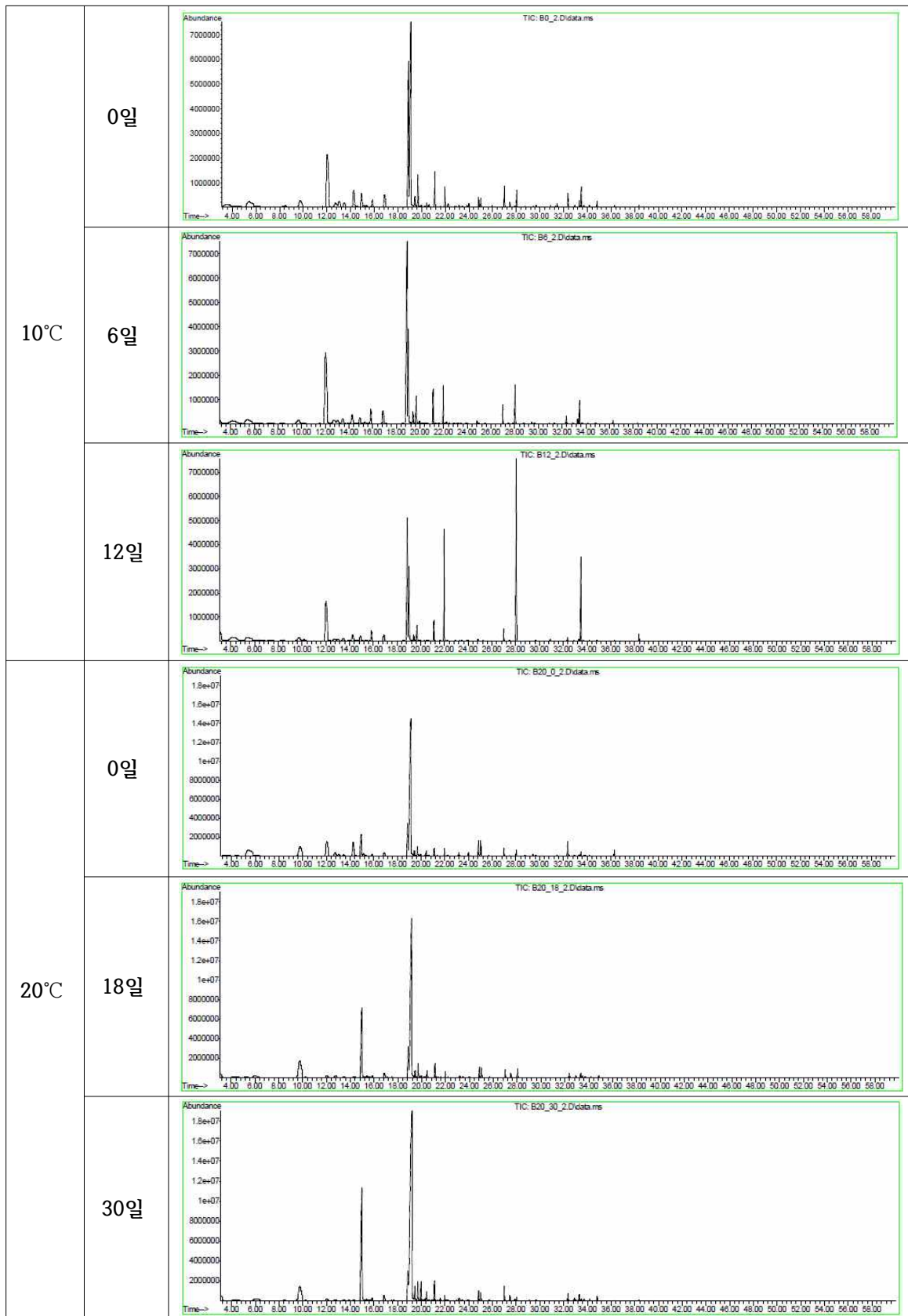


그림 3.91. 배추김치의 저장온도 및 기간에 따른 향미성분 크로마토그램

(나) 총각김치

총각김치 또한 향미성분 분석조건 최적화를 위하여 당일 제조된 시료에 대하여 0.1, 0.3, 0.5, 0.9 g까지 분석시료의 양을 달리하여 2가지 GC/MS 분석조건으로 비교분석하였다. 분석 결과, 시료량의 증가에 따라 일정하게 증가하는 김치 향미성분을 확인하여 최적 시료무게를 0.5 g으로 결정하였다. 분석방법①의 경우 Methyl 2-propenyl disulfide, Dimethyl trisulfide, 3,3'-thiobis- 1-Propene, 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian 등 총 16종의 휘발성 향미성분이 검출되었으며, 분석방법②의 경우 Dimethyl disulfide, Methyl 2-propenyl disulfide, Dimethyl trisulfide, Diallyl disulphide, Dimethyl tetrasulfide 등 총 44종의 휘발성 향미성분이 확인되었다. 총각김치 역시 숙성정도에 따른 향미성분의 변화를 관찰하여 품질지표를 선정하기 위하여 더 많은 휘발성 성분을 검출할 수 있는 분석방법②를 최적분석법으로 설정하고, 설정된 최적의 분석방법을 통하여 저장 온도 및 기간에 따른 총각김치 향미성분을 분석하였다. GC/MS로 분석한 Chromatogram은 그림 3.92에 나타내었다.

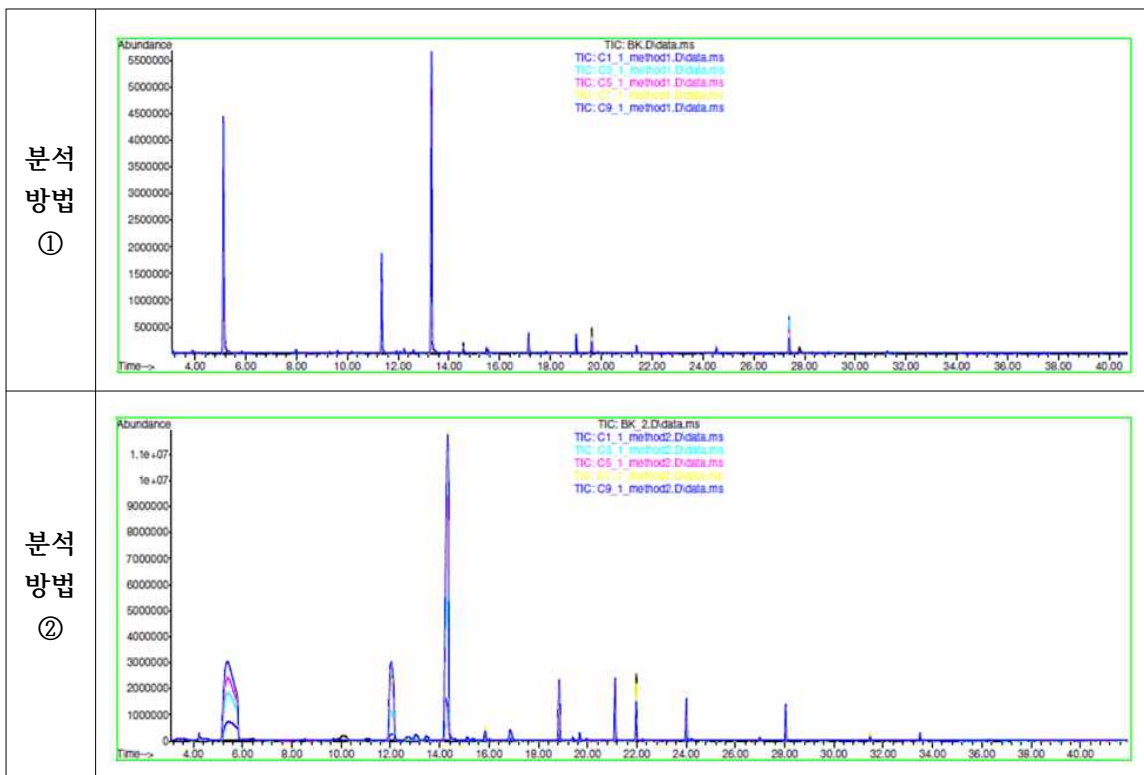


그림 3.92. GC/MS 분석조건에 따른 총각김치의 향미성분 크로마토그램

지금까지 보고되어진 김치의 향미성분에 관여하는 물질로는 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, methyl propyl disulfide, methyl trisulfide, ethanol, allyl mercaptan 등 마늘, 생강 및 파와 같은 부재료에 의한 황화합물들이 알려져 있다. 본 연구에서 저장 온도 및 기간에 따라 총각김치로부터 분리 동정된 성분은 총 77~86종으로 배추김치에서 검출되었던 황화합물이 대부분을 차지하였다. 동정된 향미 성분들 중 Dimethyl trisulfide는 파, 양파의 주요성분이며, Diallyl disulphide, Dimethyl tetrasulfide는 마늘의 주요성분으로 보고되어 이와 같은 황화합물류는 강한 향미특성을 나타낸다. 다른 김치와 마찬가지로 총각김치 역시 대부분의 황화합물들의 함량은 저장기간 동안 감소함을 확인하였다. 또한 화합물에 따라 적숙기에서 가장 높은 함량을 보이다가 숙성기간에 따라 감소되는 경향을 확인하였으며, 이와 같은 화합물로는 1,3-Dithiane, Methylpropyl disulfide, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, 2-methyl-6-Hepten-1-ol, 3-Carene, .beta.-Phellandrene, (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene, Nonanal, 등이 확인되었다. GC/MS로 분석한 총각김치의 향미성분은 표 3.41 ~ 표 3.43.에 나타내었다.

표 3.41. GC/MS(SPME)를 이용한 총각김치의 향미성분(10℃)

Peak no.	RT	Volatile compounds	Area(total ion counts*10 ⁶)		
			Unfermented	Fermented for 5 days at 10℃	Fermented for 12 days at 10℃
1	3.431	Allylmethyl sulfide	29.33	24.43	27.49
2	4.404	Dimethyl disulfide	1171.58	287.59	151.01
3	8.333	(E)-2-Hexenal	31.78	30.00	7.47
4	8.484	3,3'-thiobis-1-Propene	-	-	14.55
5	10.862	1,3-Dithiane	497.31	570.77	264.04
6	11.556	1R-.alpha.-Pinene	35.07	-	-
		.alpha.-Pinene			
7	11.544	Methylpropyl disulfide	-	58.53	42.46
8	11.836	1,4-Dithiane	14.76	28.74	8.09
9	12.279	Camphene	42.50	39.24	25.29
10	12.839	Benzaldehyde	-	8.40	9.81
11	13.118	Dimethyl trisulfide	1235.81	325.32	191.05
12	13.468	Bis-(methylthio)-phosphine	13.10	-	-
13	13.940	Octamethyl-cyclotetrasiloxane	-	27.82	22.57
14	14.307	2-methyl-6-Hepten-1-ol	-	13.98	12.49
15	14.441	(E,E)-2,4-Heptadienal	10.62	-	-
16	14.575	Ethylester hexanoicacid	-	12.39	12.42
17	14.785	3-Carene	-	6.16	3.90
18	14.773	.alpha.-Phellandrene	-	-	-
19	15.065	(E,E)- 2,4-Heptadienal	12.99	8.81	7.35
20	15.479	2,2,5-trimethyl-Hexane	2.90	-	-
21	15.589	1-methyl-2-(1-methylethyl)-Benzene	-	1.32	-
22	15.823	.beta.-Phellandrene	104.04	122.04	107.55
23	16.394	Benzeneacetaldehyde	-	1.91	1.47
24	16.499	ethylester 2-Hexenoicacid	-	-	6.98
25	16.510	(Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	2.10	4.22	-

26	16.668	2,6-dimethyl-Octane	4.42	6.61	-
27	17.029	(E)-2-Octenal	-	6.13	5.73
28	17.187	2,6-dimethyl-Octane	-	-	8.71
29	17.402	2-Octen-1-ol	-	-	12.54
30	17.472	3,5-Octadien-2-one	10.20	-	-
31	17.833	Diallyl disulphide	190.77	351.38	228.33
32	18.014	3,5-Dimethylanisole	6.21	-	-
33	18.131	1-(Methylthio)-3-pentanone	-	-	26.06
34	18.690	3,7-dimethyl-1,6-Octadien-3-ol	-	-	42.77
35	18.923	Nonanal	2.83	4.09	-
36	18.993	Dipropyl disulfide	-	5.06	2.72
37	19.127	Phenylethyl Alcohol		2.03	1.60
38	20.107	Decamethyl-cyclopentasiloxane	135.67	222.09	-
39	20.509	Camphor	2.59	-	-
40	20.520	(1R)-1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	-	3.73	2.92
41	20.771	(E,E)- 2,6-Nonadienal	-	2.54	-
42	20.993	4-Methylpentylisothiocyanate	3.68	-	-
		3-(1-methylethyl)-1,2,4-Thiadiazol-5-amine			
43	21.127	3-ethyl-Benzaldehyde	-	-	2.52
44	21.383	OctanoicAcid	-	-	3.67
45	21.476	Borneol	4.99	5.39	5.46
46	21.797	4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol	-	-	1.45
47	22.205	Methylsalicylate	0.95	2.54	2.02
48	22.362	(+/-)-1-methyl-3-(1-methylethenyl)-Cyclohexene,	2.58	2.21	1.95
49	22.426	1-isothiocyanato-Hexane	-	6.12	-
50	22.444	ethylester Octanoicacid	-	-	5.67
51	22.491	2,6,6-trimethyl-1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	0.61	-	-
52	22.555	Dodecane	1.63	-	-
53	23.068	Bis-(methylthio)-phosphine	26.63	-	-
		Dimethyl tetrasulfide			

54	23.225	2,6,6-trimethyl-1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	13.59	5.51	5.00
55	23.534	3,7-dimethyl-2-Octen-1-ol	-	-	0.98
56	24.910	Nonanoicacid	-	-	1.47
57	25.009	(E)-3,7-dimethyl-2,6-Octadienal	-	2.79	2.12
58	25.143	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	-	-	0.85
59	25.591	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester Acetic acid,	1.00	2.27	-
60	25.586	Bornylacetate	-	-	2.37
		1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester Acetic acid			
61	27.865	Eugenol	-	-	0.70
62	27.958	Dimethyl disulfide	0.86	-	-
63	28.331	2-methyl- ridecane	-	1.26	-
64	28.442	1,2,4-Metheno-1H-indene, octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,2.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,5.alpha.,7a	-	1.15	1.01
65	28.675	Copaene	1.50	1.90	1.71
66	28.675	.alpha.-Cubebene	-	-	-
67	28.885	S-Methyl methanethiosulfinate	1.88	2.88	1.65
		Methyl 2-hydroxyethyl sulfoxide			
68	29.543	Tetradecane	0.82	1.02	-
69	31.409	Aromadendrene	-	0.73	-
70	31.618	Tetradecamethyl-Cycloheptasiloxane	57.05	48.78	61.59
71	32.003	(E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one	7.35	2.32	1.89
72	32.096	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-benzene	8.52	9.07	8.83
78	32.638	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-	-	2.59	2.26
		2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene			
74	32.714	Pentadecane	-	1.44	-
75	32.819	.alpha.-Farnesene	-	3.60	-
76	32.924	(S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-Cyclohexene	3.87	5.95	4.63
77	33.268	2-isopropyl-5-methyl-9-methylene Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	-	0.76	-
78	33.414	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-Cyclohexene	3.14	6.25	-

표 3.42. GC/MS(SPME)를 이용한 총각김치의 향미성분(20℃)

Peak no.	RT	Volatile compounds	Area(total ion counts*10 ⁶)		
			Unfermented	Fermented for 2 days at 20℃	Fermented for 30 days at 20℃
1	3.436	Allylmethyl sulfide	-	4.04	-
2	3.501	Diethyl peroxide	-	-	114.70
3	4.422	Dimethyl disulfide	221.89	58.10	-
4	6.672	(S)-ethyl ester 2-hydroxy-Propanoic acid	-	-	15.94
5	8.344	(E)-2-Hexenal	153.93	-	-
6	8.513	3,3'-thiobis- 1-Propene	-	33.28	-
7	8.980	p-Xylene	-	21.57	-
8	9.370	acetate 3-methyl- 1-Butanol	-	-	36.42
9	9.842	Styrene	-	12.49	10.44
10	10.361	3-methyl-2-Hexanol	-	-	6.13
11	10.874	1,3-Dithiane	549.88	566.86	95.93
12	11.562	methyl propylDisulfide	58.78	68.15	-
13	11.585	1R-.alpha.-Pinene	-	-	22.16
14	11.847	1,4-Dithiane	25.10	27.62	-
15	12.290	Camphene	72.76	65.10	49.42
16	12.558	3-Methylthiobutyraldehyde	11.06	-	-
17	12.850	Benzaldehyde	14.23	14.43	18.11
18	13.112	Dimethyl trisulfide	295.50	226.40	34.74
19	13.310	Dimethyl trisulfide	-	3.17	-
20	13.386	cis-1,2-dimethyl-Cyclopentane	-	-	3.03
21	13.491	1-Methylene-2-vinylcyclopentane	-	11.98	-

		.beta.-Pinene			
22	13.963	6-methyl-5-Hepten-2-one	141.99	102.13	-
23	13.969	octamethyl-Cyclotetrasiloxane	-	-	33.91
24	14.109	.beta.-Myrcene	10.78	14.24	12.35
25	14.319	2-methyl-6-Hepten-1-ol	7.60	22.00	61.12
26	14.464	(E,E)-2,4-Heptadienal	8.71	-	-
27	14.604	Hexanoicacid,ethylester	-	4.81	6.49
28	14.785	.alpha.-Phellandrene	9.30	7.91	8.75
29	15.082	(E,E)-2,4-Heptadienal	6.98	1.09	-
30	15.490	2,2,11,11-tetramethyl-Dodecane	-	5.82	-
31	15.589	1-methyl-4-(1-methylethyl)-Benzene	-	1.56	1.37
32	15.834	.beta.-Phellandrene	175.95	173.97	141.13
33	16.015	Benzyl Alcohol	-	-	5.61
34	16.405	Benzeneacetaldehyde	2.24	2.87	-
35	16.522	(Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	4.57	6.54	4.86
36	16.679	2,2,5,5-tetramethyl-Hexane	8.98	7.83	-
		2,6,11-trimethyl-Dodecane			
37	17.198	2,9-dimethyl-Undecane	4.58	4.71	5.35
		2,6-dimethyl-Octane			
38	17.420	Isoamyl lactate	-	-	2.73
39	17.495	3,5-Octadien-2-one	4.18	-	-
40	17.612	2-ethylhexyl hexyl ester Oxalic acid	-	5.74	7.41
41	17.868	Diallyl disulphide	651.62	733.95	69.59
42	18.008	1,7-dihydro-6H-Purin-6-one	18.02	10.84	6.17
43	18.725	3-Carene	-	-	84.43

44	18.947	Nonanal	-	-	1.71
45	18.999	dipropyl disulfide	21.20	16.88	4.40
46	19.139	Phenylethyl Alcohol	-	2.32	25.64
47	19.296	3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone	-	4.20	-
48	19.961	3,4-Dimethylthiophene	-	1.57	-
49	20.118	decamethyl-Cyclopentasiloxane	215.92	-	144.81
50	20.520	(1R)-1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	3.00	3.16	2.92
51	20.777	(E,E)- 2,6-Nonadienal	5.42	-	-
52	21.168	4-ethyl- Phenol	-	-	65.18
53	21.319	dodecamethyl-Pentasiloxane	1.34	-	-
54	21.482	Borneol	9.57	8.61	10.45
55	21.744	3,4-Dimethylthiophene	1.72	1.53	-
56	21.820	4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol	-	-	2.24
57	22.077	2-methoxy-4-methyl-Phenol	-	-	4.58
58	22.094	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	6.56	8.14	-
59	22.211	Methyl salicylate	3.97	2.59	4.82
60	22.368	(. +/-.)-1-methyl-3-(1-methylethenyl)-Cyclohexene	5.36	3.26	5.92
61	22.426	1-isothiocyanato-Butane	5.31	7.39	-
62	22.467	ethylester Octanoicacid	-	-	4.09
63	23.085	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-5-ene	15.13	25.54	11.41
64	23.242	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde,2,6,6-trimethyl-137.0	-	5.20	4.38
65	23.493	dodecamethyl-Pentasiloxane	2.50	2.25	2.38
66	23.598	1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene	-	-	1.40
67	24.397	3,7-dimethyl-2,6-Octadienal	-	-	0.91
68	25.597	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester Acetic acid	2.71	2.02	3.25

69	25.912	2-Undecanone	4.21	3.42	-
70	26.034	dodecamethyl- Cyclohexasiloxane	-	-	1.29
71	27.894	Eugenol	-	-	2.29
72	28.360	2-methyl-Tridecane	-	-	1.14
73	28.686	Copaene	2.15	2.46	1.81
		.alpha.-Cubebene			
74	28.809	1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-Buten-1-one	-	-	0.58
75	28.890	S-Methyl methanethiosulfinate	3.21	-	0.92
76	31.630	tetradecamethyl-Cycloheptasiloxane	41.96	55.42	72.17
77	31.840	2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	0.70	1.02	-
78	32.009	(E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one,	4.45	2.31	-
79	32.108	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene	16.12	16.74	11.57
80	32.638	2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	3.32	3.73	2.76
		1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene			
81	32.767	Butylated Hydroxytoluene	-	-	1.80
82	32.836	.alpha.-Farnesene		5.09	3.26
83	32.936	(S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-Cyclohexene,	6.87	7.85	5.94
84	33.274	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4a.beta.,8a.alpha.)-	0.62	-	1.00
85	33.425	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-Cyclohexene	7.69	9.08	6.18
86	33.518	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-Benzofuranone	1.01	0.93	-

표 3.43. GC/MS(SPME)를 이용한 총각김치의 향미성분(4℃)

Peak no.	RT	Volatile compounds	Area(total ion counts*10 ⁶)		
			Unfermented	Fermented for 2 weeks at 4℃	Fermented for 12 weeks at 4℃
1	3.402	Allylmethyl sulfide	-	39.55	58.96
2	4.404	Dimethyl disulfide	1171.58	300.85	187.48
3	8.333	(E)- 2-Hexenal	31.78	-	-
4	8.455	3,3'-thiobis- 1-Propene	-	23.14	68.98
5	9.003	p-Xylene	-	-	16.57
6	10.862	1,3-Dithiane	497.31	650.85	226.82
7	11.556	1R-.alpha.-Pinene	35.07	-	-
		.alpha.-Pinene			
8	11.544	methyl propyl disulfide	-	69.77	64.44
9	11.836	1,4-Dithiane	14.76	38.70	26.13
10	12.279	Camphene	42.50	54.05	38.38
11	12.844	Benzaldehyde	-	-	13.78
12	13.118	Dimethyl trisulfide	1235.81	414.60	460.51
13	13.468	Bis-(methylthio)-phosphine	13.10	-	-
14	13.940	octamethyl-Cyclotetrasiloxane	-	20.80	-
15	14.126	.beta.-Pinene	-	16.97	15.20
16	14.301	2-methyl-6-Hepten-1-ol	-	13.30	17.09
17	14.441	(E,E)-2,4-Heptadienal,	10.62	-	17.40
18	14.581	Hexanoicacid, ethylester	-	13.46	10.72
20	14.785	3-Carene	-	7.05	6.01
		.alpha.-Phellandrene			
21	15.065	(E,E)-2,4-Heptadienal	12.99	8.33	4.64
22	15.479	2,2,5-trimethyl-Hexane	2.90	6.68	6.13
23	15.578	1-methyl-4-(1-methylethyl)-Benzene	-	1.21	-
24	15.817	4-methyl-1-(1-methylethyl)-Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	-	135.38	136.74
25	15.823	.beta.-Phellandrene	104.04	-	-

26	16.400	Benzeneacetaldehyde		2.13	3.70
27	16.510	(Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	2.10	6.03	5.98
28	16.668	2,6-dimethyl- Octane	4.42	7.83	8.10
29	17.029	(E)- 2-Dodecenal	-	6.98	12.34
30	17.192	2,6-dimethyl- Octane	-	-	4.81
31	17.402	2-Octen-1-ol	-	4.91	1.89
32	17.472	3,5-Octadien-2-one	10.20	-	-
33	17.833	Diallyl disulphide	190.77	398.42	383.23
34	18.014	3,5-Dimethylanisole	6.21	-	-
35	18.137	1-(Methylthio)-3-pentanone	-	9.89	8.53
36	18.923	Nonanal	2.83	4.21	-
37	18.988	Dipropyl disulfide	-	6.06	4.70
38	19.127	Phenylethyl Alcohol	-	2.05	3.72
39	20.107	decamethyl-cyclopentasiloxane	135.67	-	-
40	20.509	Camphor	2.59	-	-
41	20.515	(1R)-1,7,7-trimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	-	3.36	3.28
42	20.783	(E,E)- 2,6-Nonadienal	-	-	1.37
43	20.993	4-Methylpentyl isothiocyanate	3.68	-	-
44	21.127	4-ethyl- Benzaldehyde	-	-	12.11
45	21.348	OctanoicAcid	-	-	2.38
46	21.476	Borneol	4.99	5.65	6.21
47	21.797	(R)-4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol	-	-	1.66
48	22.088	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	-	1.62	1.88
49	22.205	Methylsalicylate	0.95	2.53	2.70
50	22.362	trans-(-)-5-methyl-3-(1-methylethenyl)-Cyclohexene,	2.58	-	-
51	22.362	3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.4-trimethyl-	-	-	2.60
52	22.444	Octanoicacid, ethylester	-	13.99	7.00
53	22.491	2,6,6-trimethyl-1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	0.61	-	-
54	22.555	Dodecane	1.63	-	-
55	22.811	hexyl ester3-methyl-Butanoic acid	-	1.68	-

56	23.068	dimethyl tetrasulfide	26.63	15.00	31.29
57	23.225	2,6,6-trimethyl-1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	13.59	5.30	6.05
58	23.487	dodecamethyl-pentasiloxane	-	2.32	3.46
59	24.898	Nonanoic acid	-	0.83	2.14
60	25.009	(Z)-3,7-dimethyl-2,6-Octadienal	-	1.67	-
61	25.143	4-ethyl-2-methoxy-phenol	-	-	0.61
62	25.591	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester Acetic acid	1.00	2.87	3.23
63	26.804	2,4-Decadienal	-	-	0.63
64	27.876	Eugenol	-	-	1.81
65	27.958	Dimethyl disulfide	0.86	-	-
66	28.442	(+)-Cycloisositivene	-	-	1.27
67	28.675	Copaene	1.50	1.68	1.92
		.alpha.-Cubebene			
68	28.885	S-Methyl methanethiosulfinate	1.88	2.58	4.59
		Methyl 2-hydroxyethyl sulfoxide			
69	29.543	Tetradecane	0.82	0.90	1.03
70	31.618	Tetradecamethyl-cycloheptasiloxane	57.05	64.03	66.56
72	32.003	(E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one,	7.35	1.79	1.78
73	32.096	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene	8.52	8.29	8.97
74	32.382	1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene	-	-	0.96
75	32.720	Pentadecane	-	-	1.42
76	32.924	(S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-Cyclohexene	3.87	4.90	5.25
77	33.414	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-Cyclohexene	3.14	5.01	6.88

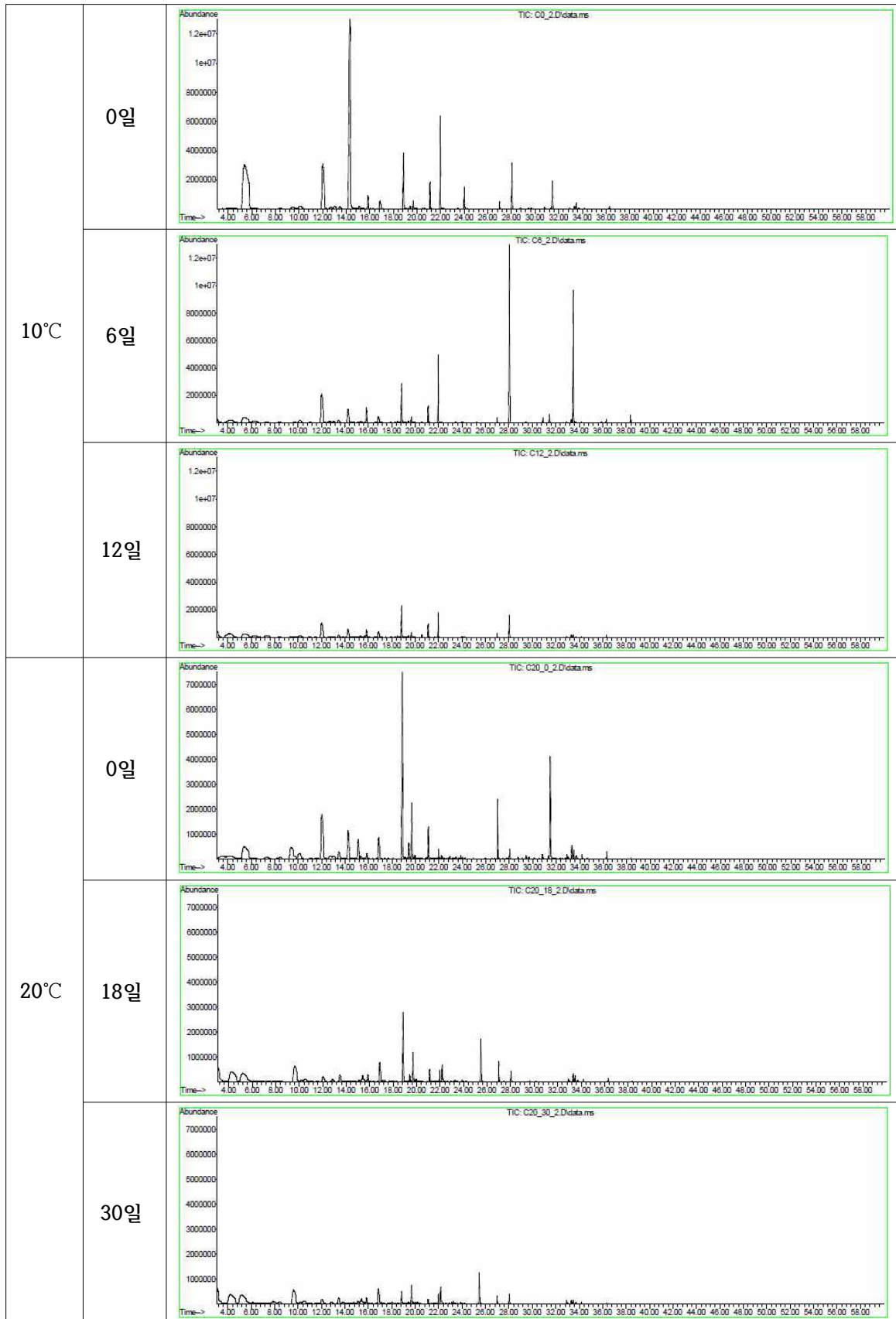


그림 3.93. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 향미성분 크로마토그램

나. Dynamic Headspace 방식

본 연구에서 개발된 Dynamic Headspace 방식이 적용된 Sensor Type의 전자코와 외산 고가형 전자코(GC, Sensor Type)의 성능을 비교분석하여 SPME법과 Dynamic Headspace 방식 중 최적화 방법을 찾고자 하였다.

(1) 실험방법

배추김치와 총각김치의 향미성분 분석을 위해 국내 보급형 전자코 및 GC, Sensor type 등 외산 고가형 전자코를 포함하여 총 세가지 전자코 장비를 비교분석하였다. 국내 보급형 전자코는 본 과제를 통해 개발 중인 장비를 이용하였으며, 외산 고가형 전자코는 RQ Box, Heracles II (Alpha M.O.S, France)를 이용하였다. 외산 고가형 전자코 중 GC type 전자코에 사용한 column은 MXT-5/MXT-1701(10 m length * 180 μ m diameter) 두가지를 사용하였으며, 불꽃이온화 검출기(FID)를 사용하여 검출하였다. 분석방법은 다음과 같이, 마쇄한 김치 시료를 20 mL vial에 1 g를 취하고, 40°C 에서 15분 incubation 한 뒤, 500 rpm으로 진탕하여 head-space 방식으로 주입하여 분석하였다. GC type 전자코의 향미성분 분석조건은 표 3.44와 같다. 외산 고가형 전자코 중 sensor type은 향미평가를 위해 전기화학식 센서와 MOS 센서를 탑재하였으며, 크게 NH₃, H₂S, VOC, 복합향미(Odor)로 나누어 분석된다. 또한 시료는 1 L/min 의 속도로 주입되어 실시간으로 분석된다(표 3.45).

국내 보급형 전자코(Sensor type)의 향미평가를 위하여 10종의 센서를 탑재하였으며, 분석 시 외부로부터 유입되는 공기의 영향을 최소화하기 위하여 활성탄(activated, granular) 필터를 사용하여 한번 더 정제하였다. 또한 전처리 장치 최적화를 위하여 5가지 형태의 전처리 장치를 사용하여 비교 분석하였다. 실험에 사용된 전처리 장치는 상층기체 추출방식으로써 시료형태에 따라 고체 및 액상용액 추출방식으로 구분하고, 시료사용량에 따라 4 L bottle, 100 mL liquid bottle, 1 mL liquid bottle, 무취백 등 총 5가지 전처리 장치에 대해 성능 평가를 진행하였다. 무취백을 이용한 전처리 방법의 경우 다음의 두 가지 방식을 사용하였다. 김치 시료에서 생성되는 김치용기내의 공기의 직접 주입방식과 김치 국물을 주입하여 희석한 공기와 함께 주입하는 방식을 사용하였다. 본 실험에 적용한 10종의 센서 목록은 표 3.46과 같다.

표 3.44. 향미성분 패턴 분석을 위한 GC type 전자코(Heracles II) 분석조건

Parameters		Conditions
Injector	Injected volume(mL)	1.0
	Injection speed(s)	125
	Injector temp.(°C)	200
	Injection duration	13
Trap	Trap initial temp.(°C)	40
	Split	10 mL/min
	Trapping duration(s)	22
	Trap final temp.(°C)	240
Column Temp	Initial isotherm(°C)	40(5 s)
	Temperature program	1 °C /s-150 °C (10 s) 2 °C /s-250 °C (30 s)
	Acquisition duration(s)	205
Detector	Detector temp.(°C)	270
	Gain FID	12
	Time between 2 analysis	8 min
	Trap final temp.(°C)	240

표 3.45. 외산 고가형 전자코(Sensor type) 적용 센서

Molecules/Gas	Detection range (ppm)	Limit detection (ppm)
Acetone(C ₃ H ₆ O)	0-1000 0-300	1
Ethanol(C ₂ H ₅ O)	0-1000	1
Ammonia(NH ₃)	0-10 10-1000 100-3000 10-100	1
Hydrogen Chloride(HCl)	0-1000	<5
Chlorine(Cl ₂)	0-5	0.2
Nitrogen dioxide(NO ₂)	0-5	0.2
Hydrogen Sulfide(H ₂ S)	0-10 0-1 1-5 5-10	10.3
Sulfur Dioxide(SO ₂)	0-3	0.1
Carbon Monoxide(CO)	0-400	1
Nitrous oxide(N ₂ O)	2-10	-

표 3.46. 국내 보급형 전자코(Sensor type)에 적용한 센서

종류	센서 코드	Detectable gas	모니터링 범위 (ppm)	측정 원리
반도체식	M01	TGS 2600	H ₂ , 에탄올, 이소부탄, CO, CH ₄	1-30ppm (H ₂ base)
	M02	TGS 2620 Ø 9.2×7.8mm(約1.2g)	알코올, 유기용제	50-5,000ppm
	M03	GSBT11	VOCs(톨루엔류)	1-100ppm
	M04	TGS 816 Ø 19.5×16.5mm(約7.7g)	메탄, 프로판, 부탄	500-10,000ppm
	M05	TGS 826 Ø 19.5×16.5mm(約7.7g)	NH ₃	30-300ppm
	M06	TGS 823 Ø 19.5×16.5mm(約7.7g)	알코올, 유기용제	50-5,000ppm
전기화학식	E01	NH ₃ 3E 100	NH ₃	0-100ppm
	E02	NE-H ₂ S-50	H ₂ S	0-50ppm
	E14	Alc/M-100	알코올	0-100ppm
광이온화	P01	PNZPP 6018002	VOCs	0-20ppm (isobutylene base)

(2) 실험결과

(가) 외산 고가형 전자코(GC, Sensor type)를 이용한 김치의 향미성분 분석

저장온도, 기간에 따른 배추김치 및 총각김치의 향미성분을 GC type 전자코를 이용하여 분석하였다. MXT-5와 MXT-1701 두 가지 컬럼을 이용하여 동시 분석을 진행하였고, 배추김치 및 총각김치의 크로마토그램은 그림 3.94에 나타내었다. 주성분 분석(PCA)은 다차원 특징 벡터로 이루어진 데이터에 대하여 높은 차원에서의 정보를 유지하면서 낮은 차원으로 차원을 축소시키는 다변량 데이터 처리 방법 중에 하나이며, 본 연구에서 김치 향미 특성의 보다 명확한 분석을 위하여 주성분 분석(PCA)을 수행하였다. 그 결과 저장온도 10℃, 20℃의 경우 모두 숙성기간이 지남에 따라 향미성분의 차이를 명확하게 구분할 수 있었고(그림 3.95), 품질 지표를 결정할 수 있는 주요 물질은 표 3.47 ~ 표 3.52와 같다. Sensor type 외산 전자코의 경우 시료에 대한 감도가 너무 낮게 나타났으며, 악취전용센서로 구성되어 배추김치 및 총각김치에 대한 향미성분 측정이 불가능하다고 사료되었으며, 결과는 다음 표 3.53과 같다.

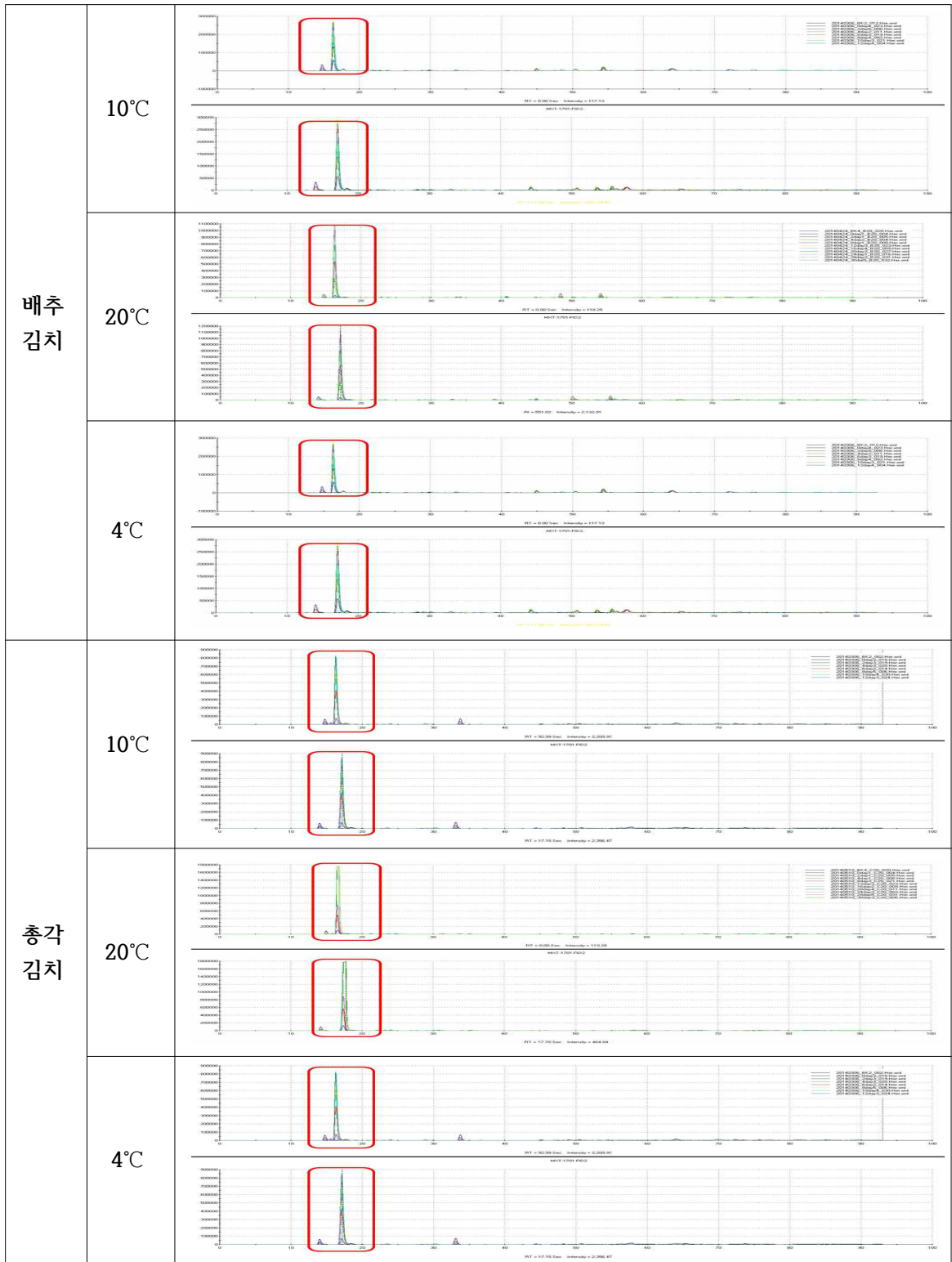


그림 3.94. 배추김치 및 총각김치의 저장온도 및 기간에 따른 향미성분 크로마토그램

표 3.47. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치의 향미성분(10℃)

Column	No.	Retention Time (s)	Compound names
MXT-5	1	14.74	Butane, isobutane, 1-butene,1,3-butadiene
	2	16.32	Ethanol, dimethylamine, (Z)-2-butene, fluorotrimethyl-silane, (E)-2-butene
	3	20.79	Acetonitrile, carbon disulfide, tert-butylmethylether
	4	21.91	butanol, butane-2,3-dione, 2-mercaptoethanol, 1,2-dichloro-, (E)-ethene, butane2-one
	5	22.9	Ethylacetate, Diisopropyl ether, 2-methylfuran, (Z)-1,2-dichloro Ethane, Methyl 2-propenoate
	6	28.64	pentan-2-ol, 2,3-pentanedione, 2,2,4-trimethylpentane, acetoin, hexamethyldisiloxane
	7	29.84	heptane, divromomethane,2,3-pentanedione,1,4-dioxane, bromodichloro methane
	8	33.62	2-methylpentanal,toluene, ethyl isobutyrate, propylenglycol, 2-methylpropanoic acid
	9	40.83	2-methylbutanoic acid, 3-methylbutanoic acid, 2-furanmethanol, 2-methyl-3-furanthiol, (Z)-2-hexen-1-ol
MXT-1701	1	21.69	acetonitrile, carbon disulfide, 1-propanol, 2-methylfuran, ethane, 1,1-dichloro-
	2	22.83	butanol, butane-2,3-dione, cyclohexane, actonitrile, ethyl acetate
	3	23.46	methyl 2-propenoate, (Z)-1,2-dichloro-ethene, 2,2,4-trimethylpentane, chloroform, ethyl acetate
	4	28.33	n-butanol, but-(E)-2-enal, 1-methoxy-2-propanol, ethyl propanoate, 1-penten-3-one
	5	29.19	n-butanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dichloropropane, propyl acetate, ethyl propanoate
	6	30.02	2-methylpentanal, toluene, 2,4-octadiene, (E)-2-octene, 2-methylthiophene
	7	36.21	1-hexen-3-ol, 1,3-dichloro-propane, pentanol, 1-hexen-3-one, (E)-2-pentenal
	8	39.41	2-mercaptoethnol, 2-methyl-3-furanthiol, m-Xylene, 1,4-dimethylbenzene, isoamyl acetate
	9	44.29	vinylpyrazine, bromobenzene, 1,2,3-trichloro-propane, myrcene, 1,3,5-trimethylbenzene

표 3.48. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치의 향미성분(20℃)

Column	No.	Retention Time (s)	Compound names
MXT-5	1	14.72	Butane, isobutane, 1-butane, 1,3-butadiene
	2	16.3	ethanol, methanol, dimethylamine, (Z)-2-butene, fluorotrimethyl-silane,
	3	20.05	1-propanol, acrylonitrile, 2-methylpropanal, 2-propanol, furan
	4	20.75	acetonitrile, carbon disulfide, tert-butylmethylether, 1-chloropropane, methyl nitrate
	5	22.88	2-methylfuran, ethyl acetate, diisopropyl ether, (Z)-1,2-dichloro-ethene, methyl 2-propanoate
	6	29.83	1,2-dichloropropane, ethyl propanoate, propyl acetate, 1,4-dioxane, pentanal
	7	32.10	2-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, dimethyl disulfide, (E)-3-penten-2-one, e-methyl-1-butanol
	8	33.61	2-methylpentanal, toluene, ethyl isobutyrate, propanoic acid, propylenglycol
	9	40.81	3-methylbutanoic acid, 2-methylbutanoic acid, 2-furanmethanol, 2-methyl 2-furanthil, m-Xylene
	10	48.58	alpha-phellandrene, (+)-alpha-phellandrene, dimethylethylbenzene, myrcene, psi-cumene
MXT-1701	1	17.04	ethanol, dimethyl sulfide, ethyl chloride, methyl bromide
	2	28.29	1-methoxy-2-propanol, trometamol, n-butanol, ethyl propanoate, 1-penten-3-one
	3	44.24	tetraethoxysilane, (-)-beta-pinene, 1,3,5-trimethylbenzene, vinylpyrazine, sabinene,
	4	55.64	2-acetylthiazoline, fenchol, 1-(2-thienyl)-ethanone, (E,E)-3,5-octadien-2-one, (E,E)-2,4-octadinal

표 3.49. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치의 향미성분(4℃)

Column	No.	Retention Time (s)	Compound names
MXT-5	1	14.95	perfluorononane
	2	15.87	Butane, Trimethylamine
	3	16.63	Methanol
	4	18.09	Methanethiol
	5	20.09	2-propanol, 2-methyl-2-propanolm Dichloromethane
	6	21.3	Acetonitrile, carbon disulfide, 1-propanol, 2-methylpropanol
	7	22.53	butane-2-3-dione, Butanol, 2-mercaproethanol
	8	22.75	(Z)-1-2-dichloro-ethane, Methyl 2-propanoate, Butan-2-one
	9	24.81	Chloroform, Methyl 2-propenoate, Bromochloro-methane, Ethyl acetate
	10	27.13	1-2-dichloroethane, 3-methylbutanol, but-(E)-2-enal, 1-Hydroxy--propanone
	11	27.65	3-methylbutanal, 1,2-dichloroethane, but-(E)-2-enal, 1-hydroxy-2-propanone
	12	30.26	Methyl isobutyrate, Trichloroethylene, Fluorobenzene, Acetoin
	13	31.23	1,2-dichloropropane, Ethyl propanoate, Propyl acetate, 1,4-dioxane
MXT-17 01	1	14.26	Trimethylamine
	2	16.15	Methanol, Pentane
	3	18.85	Hexane, 2-propanol, Dichloromethane, tert-butylmethylether
	4	20.37	2-methylpropanal, Acrylonitrile, Diisopropyl ether
	5	22.23	1-propanol, Acetonitrile, Carbon disulfide, 1-1dichloro-ethane
	6	23.35	Acetonitrile, Carbon disulfide, 1-propanol, Ethyl Acetate, Methyl 2-propanoate
	7	24.11	Butane-2,3-dione. Methy 2-propenoate, Butan-2-one, Ethyl acetate
	8	25.26	Chloroform, Bronochloro-mathane, 2-butanol
	9	26.84	2-ethyl furan, 2-methylbutanal, Thiophene, Fluorobenzene
	10	27.91	Methyl isoburyrate, Trichloethylene, Fluorobenzene
	11	30.16	1,2-Dichloropropane, Ethyl propanoate, Propyl acetate
	12	31.62	1-chloropentane, Dimethyl disulfide, Bromodichloro-methane, Methyl butanoate
	13	44.58	2,5-dimethylpyrazine, (Z)-2-hexen-1-ol, (Z)-4-heptenal
	14	46.66	3-methylbutanoic acid, 2-methyl-2-cyclopenten-1-one
	15	49.94	Octanal, 2-octanone, 1,5-octadienone
	16	51.26	Terponolne, Undecane, Propinylpyrrole

표 3.50. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 총각김치의 향미성분(10℃)

Column	No.	Retention Time (s)	Compound names
MXT-5	1	14.75	Butane, isobutane, 1-butane, 1,3-butadiene
	2	16.34	ethanol, dimethylamine, (z)-2-butene, fluorotrimethyl-silane, (E)-2-butene
	3	20.85	acetonitrile, carbon disulfide, tert-butylmethylether, 1-chloropropane, methylnitrate
	4	21.98	butanol, 1,1-dichloro-ethane, butane-2,3-dione, butan-2-one, 2-mercaptoethanol
	5	24.07	bromochloro-methane, chloroform, methyl 2-propenoate, (z)-1,2-dichloro-ethene, ethyl acetate
	6	28.67	acetoin, 2,2,4-trimethylpentane, methyl isobutyrate, hexamethyldksiloxane, haptane
	7	29.99	ethyl propanoate, propyl acetate, 1,2-dichloropropane, 1,4-dioxane, bromochloro-methane,
	8	33.77	2-methylpentanal, toluene, 2-methylthiophene, pentanol, ethyl isobutyrate
	9	45.14	vinylpyrazine, bromobenzene, 3-mercapto-4-methyl-2-pentanone, methyl hexanoate, alpha-pinene
MXT-1701	1	14.02	trimethylamine
	2	17.12	ethanol, ethyl chloride
	3	21.80	2-methylfuran, acetonitrile, carbon disulfide
	4	22.82	ethyl acetate, acetonitrile, carbon disulfide
	5	23.57	2,2,4-trimethylpentane, trichloroethane
	6	28.43	ethyl propanoate, n-butanol, 1-methoxy-2-propanol, 1-penten-3-one
	7	29.31	ethyl propanoate, propyl acetate, 1,2-dichloropropane
	8	30.59	2,3-pentanedione, bromodichloro-methane, octane
	9	33.11	2-methylpentanal, 2-methylthiophene
	10	44.38	alpha-phellandrene, myrcene
	11	48.20	octanal, trimethylpyrazine, trans-hex-2-enyl acetate, 1,8-cineole

표 3.51. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 총각김치의 향미성분(20℃)

Column	No.	Retention Time (s)	Compound names
MXT-5	1	14.93	Butane, isobutene, 1-butene, 1,3-butadiene, methyl formate
	2	16.55	ethanol, methanol, dimethylamine, (Z)-2-butene
	3	21.3	butane-2,3-dione, carbon disulfide, acetonirile, 2-mercaptoethanol, tert-butylmethylether
	4	22.42	vinyl acetate, hexane, butan-2-one, butanol, S(+)-2-butanol
	5	23.63	acetic acid, 2-methylfuran, diisopropyl ether, ethyl acetate, methyl 2-propenoate
	6	24.74	1-butanamine, bromochloro-methane, chloroform, acetic acid, 3-methylfuran
	7	26.02	trichloroethane, but-(E)-2-enal, n-butanol, benzene, 1-hydroxy-2-propanone
	8	31.19	ethyl propanoate, pyridine, 3-methyl-1-butanol, (E)-3-penten-2-one, propyl acetate
	9	35.28	methyl 2-methylbutanoate, 2,3-butanediol, cyclopentanone, 2-methylthiophene, N-N-dimethyl-formanide,
	10	43.39	1,4-dichloro-butane, 2-methyl-2-cyclopenten-1-one, 1,1,2,2,-tetrachloro-ethane, 2-acetyl-1-pyrrolind, pentanoic acid
	11	47.73	psi-cumene, phenol, dimethylethylbenzene, dimethyl trisulfide, (-)-.beta-pinene
MXT-1701	1	17.35	dimethyl sulfide, ethanol, 1,1-dichloroethene
	2	22.17	cyclohexane, ethyl acetate, carbon disulfid, acetonitrilee
	3	29.15	acetic acid, ethyl propanoate, 1-penten-3-one, 1-methoxy-2-propanol
	4	30.06	pent-1-en-3-ol, acetic acid
	5	36.47	(E)-3-hexenal, butyl acetate, (Z)-3-hexenal, hexanal
	6	40.71	(E)-2-hexenal, (Z)-3-hexen-1-ol, 3-methyl-cyclopentanone, 1R-(+)-alpha-pinene, 1S-(-)-a-pinene

표 3.52. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 총각김치의 향미성분(4℃)

Column	No.	Retention Time (s)	Compound names
MXT-5	1	14.94	Perfluorononane, Hexadecafluoro-heptane
	2	15.89	Trimethylamine, Butane
	3	16.61	Methanol
	4	20.09	2-propanol, 2-methyl-2-propanol, Dichloromethane, Pentane
	5	21.28	Acetonitrile, Carbon disulfide, 1-Propanol, 2-methylpropanal
	6	24.79	Methyl 2-propenoate, (Z)-1,2-dichloro-ethane, Ethyl acetate, Acetic acid
	7	30.14	Hexamethyldisiloxane, 2,2,4-trimethylpentane, Tromethamol, 1-penten-3-one
	8	31.21	Dibromonethane, 1,4-dioxane, 1,2-dichloropropane, 2,3-pentanedione
	9	35.32	1-chloropentane, Dimethyl disulfide, 2-methylpentanal, Ethyl isobutyrate
	10	47.64	Bromobenzene, 2-acetyl-1-pyrroline, Vinylpyrazine
	11	51.83	Octanal, 1,5-octadienone, 2-octanone
MXT-1701	1	14.31	Trimethylamine
	2	16.19	pentane, Methanol
	3	18.77	2-propanol, Hexane, tert-butylmethylether
	4	20.35	2-methylpropanal, Acrylonitrile, Diisopropyl ether
	5	30.18	Acetic acid, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dichloropropane
	6	31.12	Dibromonethane, 1,4-dioxane, 1-chloropentane
	7	34.22	2-methylthiophene, Methyl 2-methylbutanocate, Ethyl isobutyrate
	8	45.84	Bromobenzene, 2-acetyl-1-pyrroline, Sabinene
	9	49.91	Burylbenzene, gamma-terpinene, Benzaldehyde, pentanoic acid, Octanal

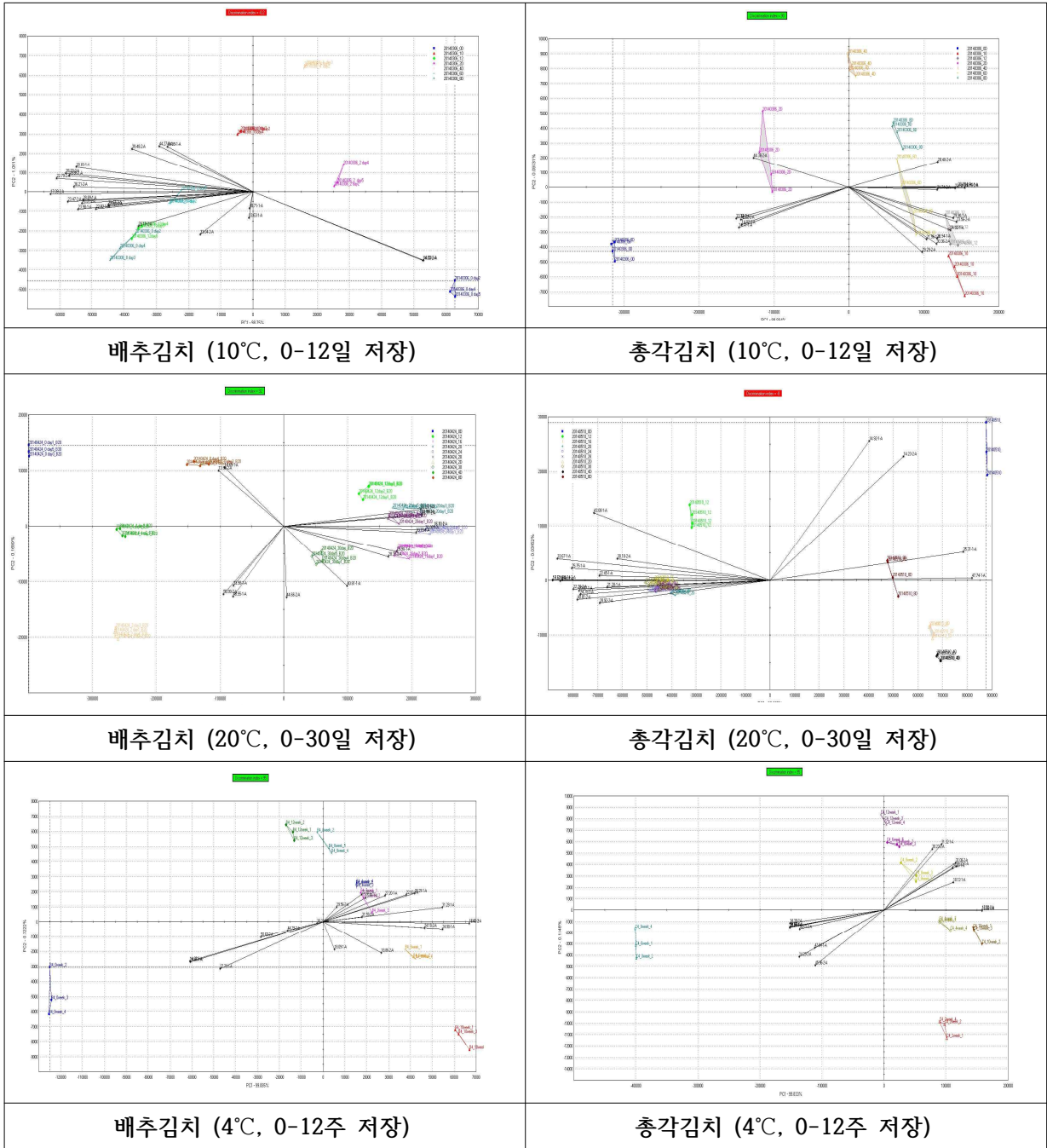


그림 3.95. 외산 고가형 전자코(GC type)를 이용한 배추김치, 총각김치의 주성분(PCA) 분석

표 3.53. 시료량에 따른 외산형 전자코의 향미성분 측정

Sample \ Sensor		Sensor			
		NH ₃	H ₂ S	VOC	Odor
배추김치	50 g	0.25±0.02	1.01±0.08	2.16±0.19	335.00±16.31
	100 g	0.43±0.06	1.30±.07	2.63±0.12	407.33±35.39
	150 g	0.48±0.03	1.96±0.23	3.99±0.31	534.00±26.62
	250 g	0.32±0.02	1.49±0.15	2.38±0.16	470.33±13.96
	500 g	0.35±0.02	1.22±0.18	2.75±0.36	379.00±22.20
총각김치	50 g	0.42±0.00	4.37±0.25	7.54±0.36	548.33±17.13
	100 g	0.46±0.02	4.00±0.72	6.65±1.21	680.00±10.15
	150 g	0.55±0.02	5.01±0.58	6.40±0.30	679.33±20.24
	250 g	0.63±0.03	5.70±0.23	6.01±0.22	742.00±10.42
	500 g	0.68±0.05	5.89±0.21	9.36±0.32	835.00±6.98

(나) 국내 보급형 전자코(Sensor type)를 이용한 김치의 향미성분 분석

① 시료용기 크기와 시료량에 따른 국내 보급형 전자코의 배추김치의 향미성분 분석

김치의 향미성분 추출조건 최적화를 위하여 부피가 다른 4가지 형태의 시료 용기로 비교분석하였다. 전처리 용기의 부피는 각각 0.25, 0.5, 1, 1.6 L로 센서형 전자코로 향미성분을 분석하였다. 1.6 L 전처리용기에 배추김치 0.06, 0.125, 0.25, 0.5, 1 g을 넣어 측정하였으며, 이것을 기준으로 1.6 L 용기의 부피에 대한 시료량의 정량적인 조성비율을 각 용기부피에 대한 시료량으로 환산하여 센서형 전자코 실험을 진행하였다. 앞에서 언급한 시료용기를 사용하여 비교평가한 결과, 시료의 양이 많을수록 높은 감응도를 보였으며 0.2 g 이하의 소량의 시료의 양으로 전자코 측정 시에 반복 실험에서 재현성 높은 결과를 얻기 힘들었다. 0.5 L 이하의 시료용기를 이용하여 측정 시에 1 L와 1.6 L 시료용기를 이용하여 측정한 값들에 비하여 낮은 감응도를 보이고 오차의 범위가 센서 평균값의 10% 이상으로 상대적으로 높은 오차를 나타내었다.

특히 1.6 L 시료용기에서 안정적이고 재현성 높은 센서 반응값의 경향을 나타내어 센서형 전자코의 시료용기로 1.6 L 부피가 적합하여 이를 이용하여 실험하였다. 전처리 용기를 구분하여 김치 시료를 센서형 전자코로 측정한 이 실험의 경우, M03, M06, E01, E02 센서에서 시료량의 증가에도 반응성이 낮게 나타나 이 센서들에 한해서는 시료량에 따른 차이를 나타내기에 낮은 감응도를 나타내어 부적합한 것으로 보인다. 본 예비실험을 통하여 김치 시료량이 많을수록 센서의 반응이 증가되지만 미지의 시료량 이상부터 센서의 반응이 민감하게 증가하지 않는 점을 확인하였다. 이와 같은 조건에 의해 전자코를 이용한 향미성분에 대한 차이 분석이 쉽지 않은 점들을 고려하여 전체 센서에 적합한 적정 시료량을 정할 필요가 있다고 판단되었으며 시료량에 따른 국내 보급형 전자코(Sensor type)의 피크패턴 분석을 실행하였다.



그림 3.96. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석

표 3.54. 전처리 용기 크기와 시료량에 따른 국내 보급형 전자코의 향미성분 비교분석

Sensor		M01	M02	M03	M04	M05
Sample						
1.6 L	1.000 g	200.47±0.38	201.80±1.47	1.26±0.01	154.50±2.25	321.90±0.70
	0.500 g	196.63±0.55	204.17±1.88	0.76±0.04	131.78±1.62	275.78±1.74
	0.250 g	183.73±4.86	142.57±1.63	0.82±0.02	106.60±1.15	247.30±1.73
	0.125 g	156.97±2.75	141.23±3.41	0.96±0.01	80.63±3.12	193.67±7.80
	0.060 g	135.10±5.10	90.74±2.23	0.80±0.07	58.83±1.90	149.53±3.31
1 L	0.723 g	186.53±1.00	195.30±0.70	1.17±0.03	145.60±0.61	301.33±1.53
	0.362 g	189.87±1.88	199.10±2.41	0.84±0.04	122.30±5.98	277.00±2.95
	0.181 g	152.50±2.01	142.67±2.95	0.82±0.03	104.47±3.85	242.97±6.96
	0.090 g	143.43±2.02	137.77±1.77	0.86±0.01	93.04±1.16	213.00±3.26
0.5 L	0.378 g	191.63±6.58	199.40±4.64	1.30±0.05	138.23±9.23	299.27±2.93
	0.409 g	201.43±6.74	203.07±2.82	1.16±0.03	146.50±2.91	315.77±3.13
	0.189 g	190.57±0.42	200.63±1.17	0.66±0.02	121.60±1.56	265.27±0.72
	0.095 g	161.53±0.32	146.00±0.70	0.75±0.02	104.37±1.36	246.00±4.47
	0.050 g	144.47±0.90	147.30±2.65	1.02±0.08	92.42±1.95	211.13±5.95
0.25 L	0.156 g	134.00±2.34	139.27±1.77	0.99±0.06	73.42±14.41	201.40±0.00
	0.078 g	189.93±1.31	166.23±4.05	0.81±0.13	104.73±1.95	239.07±3.43
	0.039 g	147.43±1.29	147.83±5.65	0.76±0.04	85.79±5.31	209.33±6.07
	0.020 g	136.93±8.35	129.30±5.93	0.90±0.04	67.98±11.60	143.97±19.08
Sensor		M06	E01	E02	E14	P01
Sample						
1.6 L	1.000 g	0.08±0.00	14.01±0.17	15.35±0.13	136.97±4.47	201.57±1.62
	0.500 g	0.46±0.35	9.58±0.34	51.95±1.66	128.43±0.70	140.27±1.07
	0.250 g	0.06±0.01	9.39±0.35	15.36±0.12	77.92±0.06	77.84±0.25
	0.125 g	0.08±0.01	8.50±0.13	12.52±2.57	63.22±12.48	54.12±7.59
	0.060 g	0.06±0.00	9.06±0.51	12.84±4.64	15.40±0.07	15.40±0.11
1 L	0.723 g	0.08±0.01	14.23±0.02	15.33±0.04	137.00±1.48	200.70±2.76
	0.362 g	0.07±0.01	9.33±0.16	55.39±5.18	138.13±1.93	136.23±6.28
	0.181 g	0.07±0.00	9.23±0.37	15.40±0.19	70.63±10.86	73.52±3.92
	0.090 g	0.05±0.01	9.01±0.08	12.04±3.33	15.50±0.07	52.32±1.56
0.5 L	0.378 g	0.07±0.02	12.450.18	9.27±0.78	15.49±0.01	140.17±0.32
	0.409 g	0.07±0.02	15.19±0.01	14.38±1.57	290.40±46.33	175.13±30.02
	0.189 g	0.08±0.00	9.70±0.50	15.45±0.11	303.60±35.94	77.71±0.44
	0.095 g	0.06±0.01	9.53±0.20	15.66±0.17	122.13±15.60	76.54±1.78
	0.050 g	0.07±0.01	9.34±0.90	12.83±0.31	76.42±1.06	50.34±2.91
0.25 L	0.156 g	0.06±0.00	15.29±0.41	12.86±4.48	72.12±10.02	74.64±4.38
	0.078 g	0.07±0.01	10.28±0.16	14.25±1.30	178.37±32.91	65.98±1.58
	0.039 g	0.09±0.01	9.14±0.16	14.47±1.85	75.97±1.01	15.40±0.09
	0.020 g	0.07±0.01	9.04±0.37	12.74±0.58	66.71±14.42	15.31±0.35

② 시료량에 따른 국내 보급형 전자코(Sensor type)의 피크패턴 분석

㉠ 배추김치

전자코 센서에 적합한 적정 시료량을 정하기 위하여 배추김치의 양에 변화를 주어 전자코 분석을 실시하였다. 시료용기는 1.6 L 용기를 이용하였으며 시료의 양은 0~6 g로 배추김치의 10개의 센서에 대한 향기성분을 분석하였으며 그림 3.97, 3.98과 표 3.55에 나타내었다. 배추김치의 시료량에 따른 각 센서의 피크패턴을 분석한 결과, 시료의 양이 증가할 수록 높은 센서 반응값을 나타내었다. 센서 M03, M06, E01을 제외한 센서에서는 지수 또는 선형 그래프로 일정한 추세를 보이고 있으며, 숙성기간과 센서의 감응도 변화량간의 결정계수(R²)를 통해 보면 역시 0.86~0.98로 높은 값을 나타내고 있다. 또한 0.5 g 이상의 시료에서부터 센서의 반응이 민감하게 증가하지 않아 높은 감응도 차이를 보이는 0.5 g 이하의 시료 분석이 센서형 전자코의 분석 시료량으로 적합한 것으로 판단된다. 전자코에 장착된 10개의 센서를 종합한 결과, 낮은 감응도를 보이지 않지만 가장 민감하게 반응하는 0.4 g이 가장 적절한 시료량으로 판단되었다.

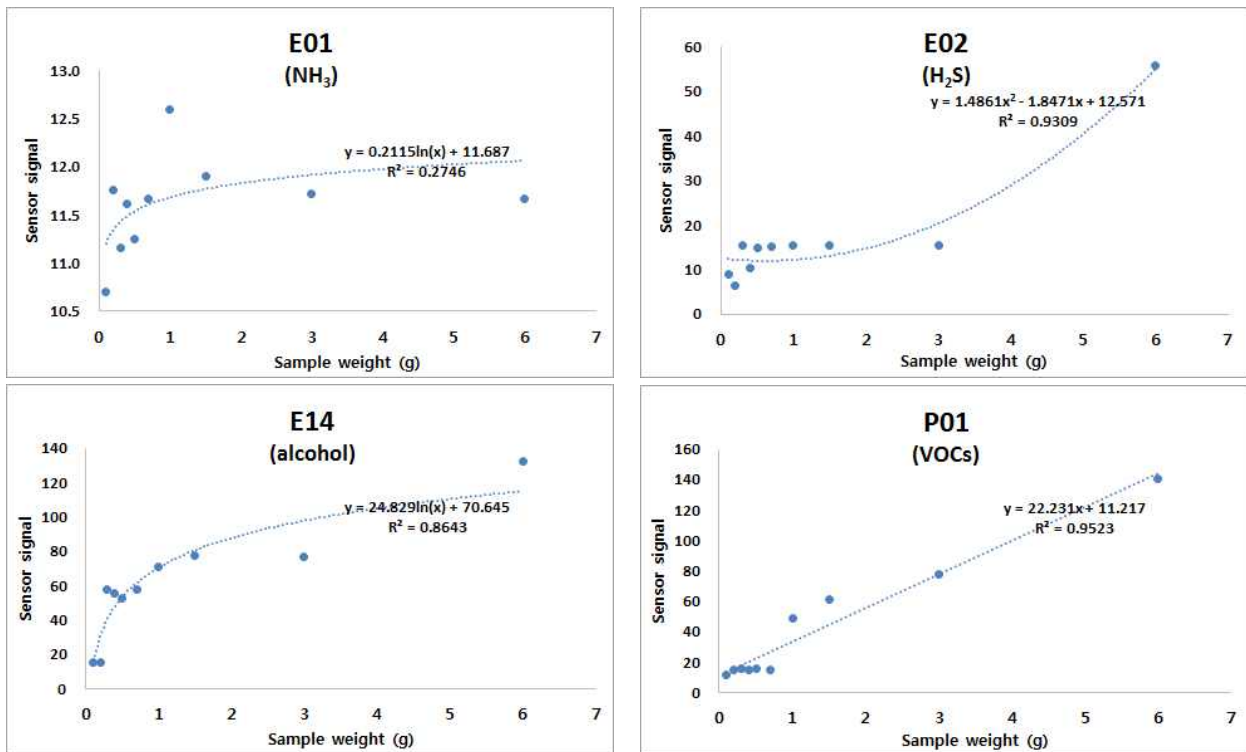


그림 3.97. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석(1)

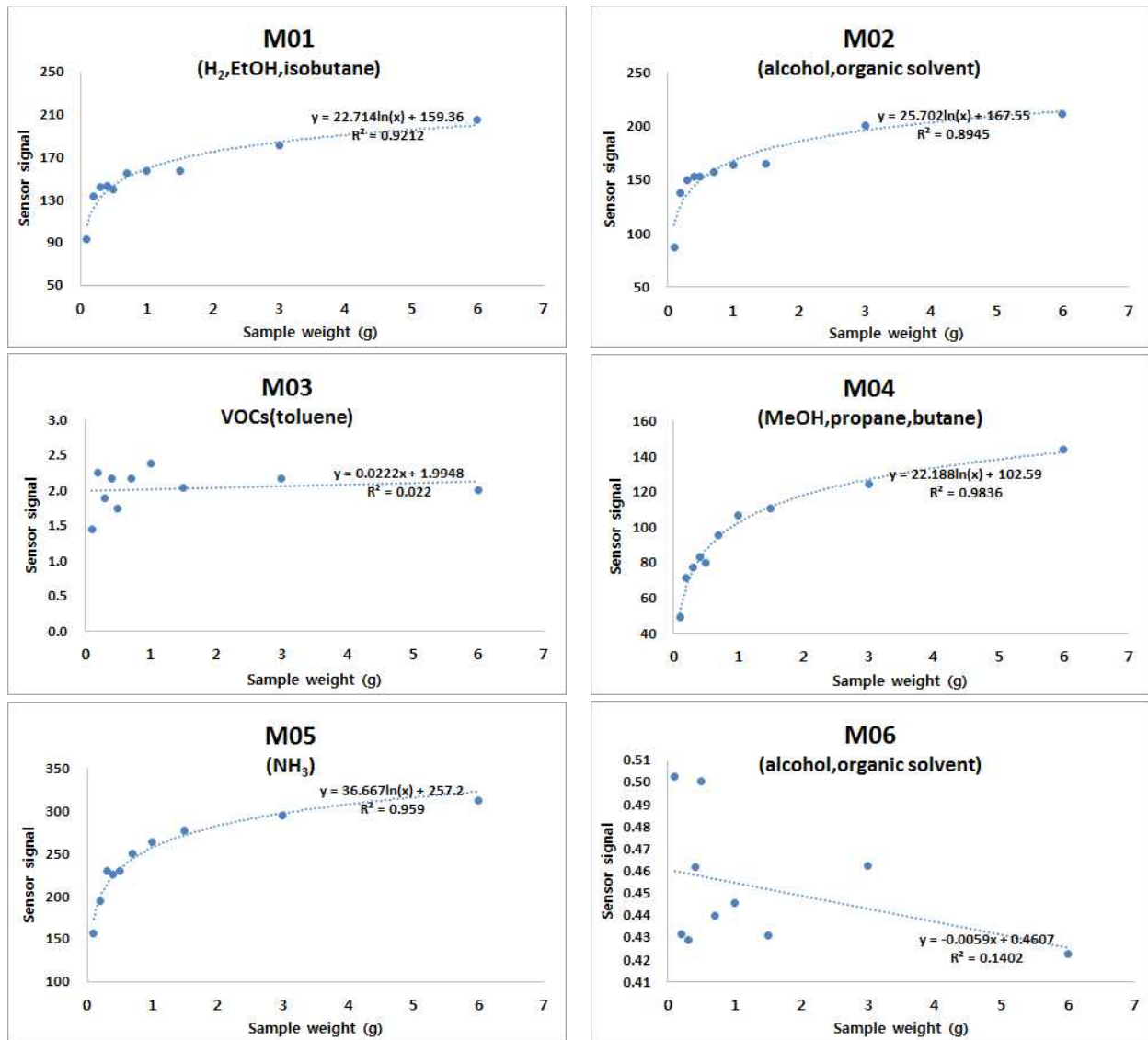


그림 3.98. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석(2)

표 3.55. 배추김치의 시료량에 따른 향미성분 분석

Sensor Sample(g)	M01	M02	M03	M04	M05
0	71.88±1.82	58.49±1.70	0.97±0.05	21.68±0.53	169.70±0.36
0.1	93.15±1.14	86.89±1.80	1.44±0.01	48.93±2.38	156.27±2.15
0.2	133.80±5.37	138.07±5.46	2.24±0.16	71.67±0.88	194.80±9.88
0.3	141.83±4.15	149.90±1.56	1.90±0.08	77.01±1.15	229.80±2.98
0.4	142.83±2.25	153.23±2.21	2.18±0.03	83.29±1.53	226.23±2.20
0.5	140.23±1.94	152.60±0.72	1.73±0.06	80.00±0.11	229.00±5.35
0.7	154.90±4.69	156.97±2.63	2.16±0.14	95.60±1.63	250.23±2.99
1	157.57±2.51	163.83±6.35	2.39±0.18	106.90±3.22	263.37±3.36
1.5	157.57±1.76	164.97±2.42	2.03±0.13	110.23±2.84	276.73±0.85
3	180.73±20.77	200.47±3.11	2.17±0.08	124.40±3.84	294.60±1.11
6	204.97±6.82	211.23±2.91	2.01±0.13	143.90±5.23	312.10±8.79
Sensor Sample(g)	M06	E01	E02	E14	P01
0	0.47±0.02	7.26±0.08	6.99±0.60	15.56±0.01	7.56±0.06
0.1	0.50±0.01	10.70±0.42	8.89±1.06	15.52±0.06	11.75±0.59
0.2	0.43±0.03	11.77±0.23	6.41±1.06	15.47±0.06	15.28±0.08
0.3	0.43±0.00	11.16±0.02	15.42±0.17	57.87±1.38	15.46±0.10
0.4	0.46±0.03	11.62±0.14	10.41±1.38	55.58±0.14	15.28±0.25
0.5	0.50±0.03	11.25±0.09	15.00±0.40	52.90±5.51	15.48±0.02
0.7	0.44±0.02	11.66±0.10	15.29±0.04	57.49±1.20	15.14±0.23
1	0.45±0.03	12.60±0.12	15.51±0.05	71.06±2.08	49.14±0.44
1.5	0.43±0.01	11.91±0.13	15.35±0.09	77.63±0.29	61.22±0.84
3	0.46±0.02	11.72±0.10	15.43±0.09	76.83±0.33	77.58±0.25
6	0.42±0.05	11.67±0.13	55.94±3.44	132.10±4.88	140.40±0.10

㉠ 총각김치

전자코 센서에 적합한 적정 시료량을 정하기 위하여 총각김치의 양에 변화를 주어 전자코 분석을 실시하였다. 시료용기는 1.6 L 용기를 이용하였으며 시료의 양은 0~6 g로 배추김치의 10개의 센서에 대한 향기성분을 분석하였으며 그림 3.99, 그림 3.100과 표 3.56에 나타내었다. 총각김치의 시료량에 따른 각 센서의 피크패턴을 분석한 결과, 시료의 양이 증가할 수록 높은 센서 반응값을 나타내었으며, M06을 제외한 센서에서는 지수 또는 선형 그래프로 일정한 추세를 나타내었으며 R2은 0.82이상의 높은 수치를 나타내었다. 또한 0.4 g 이상의 시료에서부터 센서의 반응이 민감하게 증가하지 않아 높은 감응도 차이를 보이는 0.4 g 이하의 시료 분석이 센서형 전자코의 분석 시료량으로 적합한 것으로 판단된다. 전자코에 장착된 10개의 센서를 종합한 결과, 낮은 감응도를 보이지 않지만 가장 민감하게 반응하는 0.4 g이 가장 적절한 시료량으로 판단되었다.

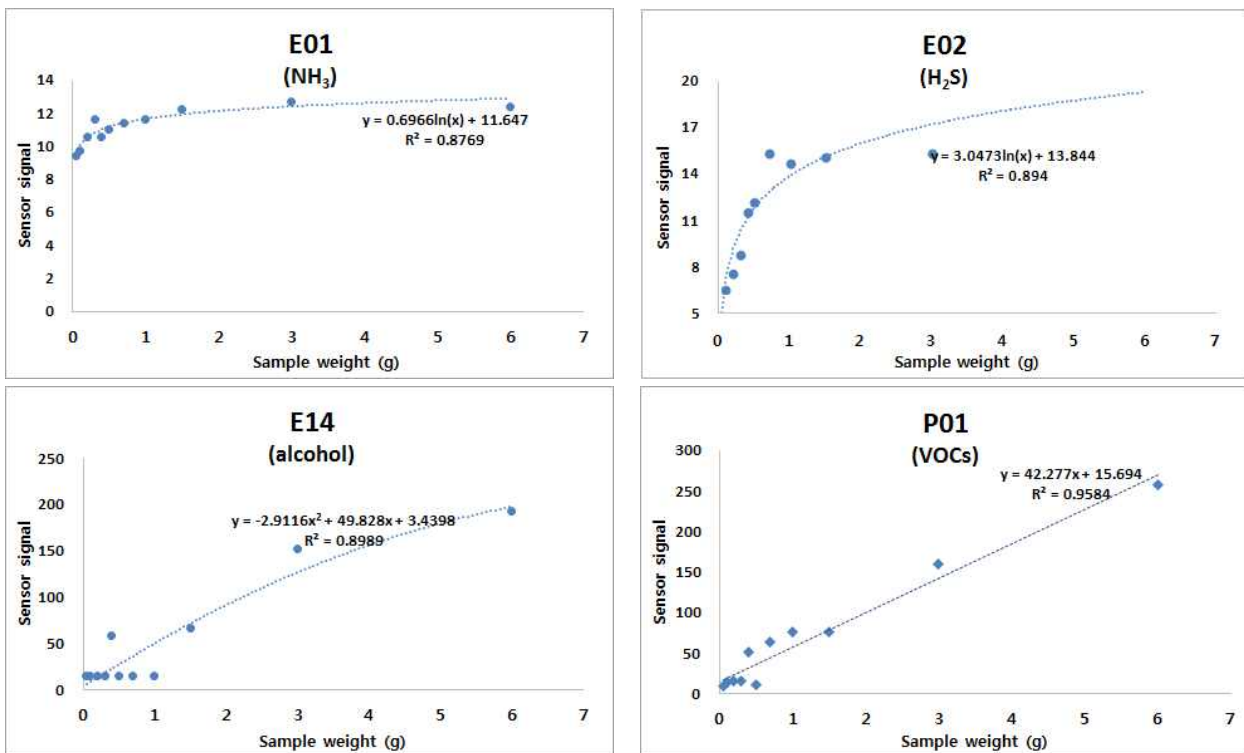


그림 3.99. 총각김치의 시료량에 따른 향미성분 분석

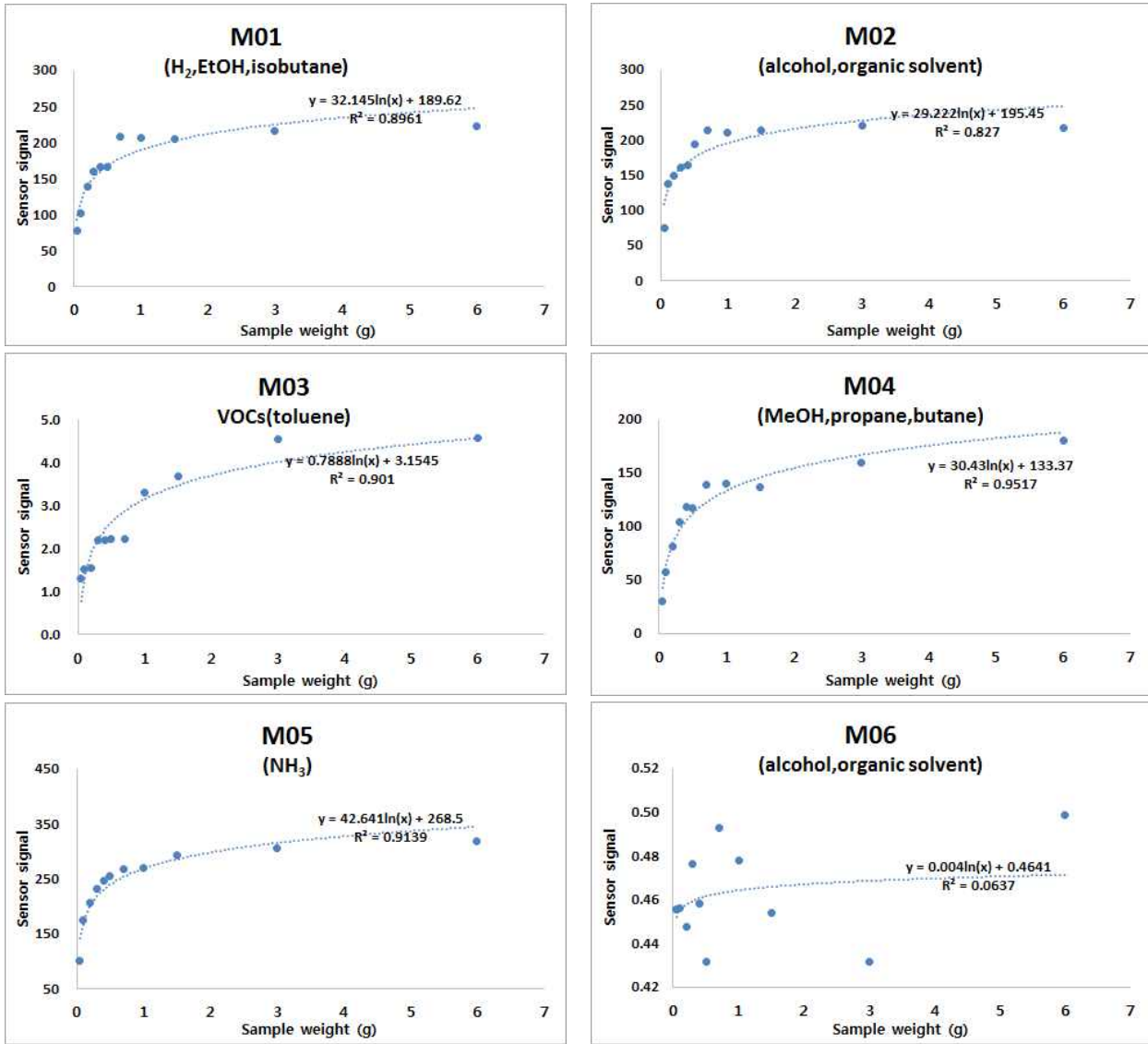


그림 3.100. 총각김치의 시료량에 따른 향미성분 분석

표 3.56. 총각김치의 시료량에 따른 향미성분 분석

Sensor Sample(g)	M01	M02	M03	M04	M05
0	71.88±1.82	58.49±1.70	0.97±0.05	21.68±0.53	169.70±0.36
0.05	77.94±0.41	74.52±4.42	1.31±0.17	30.16±2.32	99.97±9.67
0.1	101.23±7.06	137.30±7.59	1.52±0.34	56.98±9.01	174.70±12.54
0.2	138.47±5.73	148.07±14.78	1.55±0.04	81.46±10.44	205.60±9.01
0.3	159.40±0.62	160.27±2.54	2.19±0.15	103.64±5.35	231.27±7.59
0.4	166.43±7.68	164.10±10.57	2.20±0.14	117.97±4.07	245.70±4.39
0.5	166.00±9.30	193.57±4.29	2.23±0.37	116.72±10.16	254.13±9.75
0.7	208.23±4.69	212.70±1.64	2.22±0.18	139.13±3.45	266.97±2.25
1	206.35±3.46	211.00±4.29	3.30±0.33	139.58±2.72	269.25±16.05
1.5	205.00±2.61	213.43±6.72	3.68±0.10	136.10±11.17	292.40±6.29
3	215.63±4.02	219.53±9.32	4.55±0.15	159.07±7.30	306.47±7.78
6	223.10±4.23	217.23±28.48	4.59±0.70	179.93±2.06	317.83±10.77
Sensor Sample(g)	M06	E01	E02	E14	P01
0	0.47±0.02	7.26±0.08	6.99±0.60	15.56±0.01	7.56±0.06
0.05	0.46±0.01	9.44±0.26	4.98±0.49	15.50±0.06	9.25±1.43
0.1	0.46±0.01	9.75±0.41	6.57±1.14	15.47±0.03	14.91±0.68
0.2	0.45±0.03	10.58±0.33	7.56±2.36	15.52±0.03	15.51±0.01
0.3	0.48±0.02	11.60±0.34	8.81±0.54	15.47±0.11	15.26±0.44
0.4	0.46±0.01	10.59±1.03	11.53±0.39	58.97±2.53	52.00±5.54
0.5	0.43±0.03	11.03±0.83	12.22±3.50	15.33±0.20	11.84±3.15
0.7	0.49±0.04	11.41±1.03	15.39±0.12	15.52±0.02	64.17±8.01
1	0.48±0.01	11.64±0.78	14.69±0.80	15.47±0.08	76.75±1.72
1.5	0.45±0.02	12.27±0.15	15.15±0.48	67.05±12.10	76.53±1.42
3	0.43±0.03	12.70±0.14	15.41±0.12	152.57±34.80	159.83±37.36
6	0.50±0.04	12.39±0.62	55.54±17.67	192.60±9.30	257.90±15.49

3. 김치 저장기간별 성분의 변화를 통한 향미 품질관리

가. 재료 구입

저장기간에 따른 성분 변화를 분석하고자 하였으며, 배추김치와 총각김치를 시료로 사용하였다. 김치시료의 구입은 광주광역시 남구 김치타운 내에 위치한 감칠배기를 통해 당일 제조된 김치를 구입하였으며, 구입한 김치시료는 4, 10, 20 ℃에서 각각 12주, 12일, 30일까지 저장 및 보관하여 분석용 시료로 사용하였다.

나. 실험 방법

(1) pH 및 적정산도

pH는 시료 500 g을 각 부위별로 균등하게 채취하여 마쇄한 후, 4점의 거즈로 짠다. 그 후, 시료액을 pH meter(pH Electrode blue line 12, SCHORR Instruments, Germany)를 사용하여 3회 반복 측정된 다음 평균값을 구하였다. 적정산도는 시료 500 g을 각 부위별로 균등하게 채취하여 마쇄한 후, 4점의 거즈로 짠다. 시료액 20 mL을 0.1 N NaOH용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정하였다. 김치시료의 산도(%)는 소비된 NaOH용액의 소비량을 측정하여 다음의 식(3-13)을 통해 계산하였다.

$$\text{산도}(\%) = \frac{\text{소비된 } NaOH(mL) \times NaOH \text{의 역가} \times 0.009}{\text{적정에 사용된 시료액의 양}(mL)} \times 100 \dots \text{식(3-13)}$$

(2) 염도

염도는 시료 500 g을 각 부위별로 균등하게 채취하여 마쇄한 후, 시료 1 g을 100 배 희석하고, 희석한 희석액을 여과지(Advantec no.1)로 걸러 시료로 사용하였다. 시료액 10 mL을 취하여 2% Potassium chromate(K₂CrO₄) 1 mL를 넣고, 0.02 N AgNO₃로 적정하여 소비된 0.02 N AgNO₃용액의 소비량 측정하여 다음의 식(3-14)를 통해 염도(%)를 계산하였다.

$$\text{염도}(\%) = \frac{(A - B) \times 0.00117 \times f \times D}{S} \times 100 \dots \text{식(3-14)}$$

여기서, A : 본 시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수,

B : 바탕시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수,

f : 0.02 N AgNO₃ 용액의 역가,

D : 희석배수,

S : 시료채취량(g)

(3) 당도

당도는 Blender로 간 반죽상태의 시료를 거즈를 이용하여 즙을 짜낸 후 HAND -HELD REFRACTOMETER (A-10E, ATAGO, Japan)를 사용하여 측정하였다.

(4) 환원당

환원당은 DNS법으로 수행하였다. blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 정확히 달아 적당히 희석(약 50 배)하여 여과(Advantec no.1)한 후 여과액 1 mL에 DNS 시약 3 mL를 넣어 즉시 vortex mixer로 혼합하고 끓는 물에 5분간 증탕하였다. 실온에서 방냉한 후 증류수 16 mL로

회석하여 UV-VIS spectrophotometer(SHIMADZU, UV1800, Japan)를 사용하여 550 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 이때 미리 구해 놓은 glucose 표준곡선에 의해 환원당 함량을 산출하였다.

(5) 관능평가

저장기간에 따른 김치의 관능평가를 실시하여 센서형 전자코로 측정한 향미 성분 변화와 관능평가의 상관관계를 비교 연구하고자 하였다. 시료로 사용된 배추 및 총각김치는 10° C에 저장하면서 관능검사에 사용하였다. 관능검사패널은 연구소 내에서 맛에 민감한 패널을 모집 후 훈련된 패널 10명을 선정하여 본 검사에 참여하도록 하였다. 관능검사의 진행은 관능검사실에 구축되어 있는 SensMine 프로그램을 활용하였으며, 9점 항목 척도를 이용하여 각 특성별로 느끼는 강도를 표시하도록 하였다. 평가항목은 외관에서 양념의 양, 김치의 색, 향미에서 풋내, 짭짤한 향미, 마늘향, 젓갈향, 이취(김치이외의 향), 맛에서 짭 짭맛, 짠맛, 단맛, 매운맛(무의 매운맛, 부재료에서 유래되는 매운맛), 이미, 조직에서 아삭한 정도, 무른 정도로 구성하였으며, 전체적인 기호도는 주관적인 기호도로 표시하도록 하였다. 향미항목의 관능평가에 한하여 주성분분석(Principal component analysis; PCA)을 실행하여 제1주성분 값 및 제2주성분 값을 구하여 숙성된 김치의 향미패턴을 구분하였다.



그림 3.101. 배추김치와 총각김치의 관능검사 시료제시 사진

다. 실험결과

(1) 배추김치

(가) pH 및 적정산도

당일 제조한 배추김치에 대해 10, 20, 4° C에서 각각 12일, 30일, 12주 동안 저장하며 pH 및 적정산도를 측정하였다. 김치의 숙성이 진행됨에 따라 pH는 점차 낮아지고 산도는 증가하는 경향을 보여 기존에 보고된 배추김치 및 총각김치의 숙성양상과 일치하였다. 또한 온도가 높을수록 pH의 감소가 빠르게 진행되는 것을 확인하였다. 배추김치의 경우, 초기 pH는 5.60 ± 0.0

3 ~ 5.70 ± 0.01 의 범위로 나타났으며, 10°C에서 저장한 경우에는 2일까지 pH 5.72 ± 0.01 로 서서히 증가하다 이후 저장 12일까지는 pH가 빠르게 감소하였다. 그 후에는 pH 4.33 ± 0.01 ~ 4.21 ± 0.02 로 거의 일정하게 유지되었다. 20°C에서 저장한 배추김치는 2일째부터 급격히 감소하였고 저장 12일 이후에는 pH 3.59 ± 0.01 ~ 3.49 ± 0.01 로 거의 일정하게 유지되었다.

4°C에서 저장한 경우에도 1주째부터 급격히 감소하여 8주 이후에는 4.14 ± 0.02 ~ 4.14 ± 0.03 로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 지금까지 보고되어진 적숙기 김치의 pH는 4.2~4.4 범위이며, 본 실험에 사용한 배추김치는 10°C의 경우 저장 5일에 pH 4.33, 20°C의 경우 저장 2일에 pH 4.30, 4°C의 경우 저장 3주에 pH 4.22로 숙성 적기에 도달하였으며, 모든 시료에서 온도가 높을수록 숙성적기에 빨리짐을 확인하였다. 분석시료의 초기 산도는 0.33 ~ 0.38%의 범위를 보였으며 10°C에서 12일째 1.12%, 4°C 12주차에 1.11%까지 증가함을 확인할 수 있었다. 20°C 장기저장 시료는 저장 2일째에 급격히 증가하여 저장 30일째에는 2.44%를 나타내어 산도가 가장 높아짐을 확인하였다. 다음은 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 적정산도의 변화를 그림 3.102 ~ 그림 3.104와 표 3.57에 나타내었다.

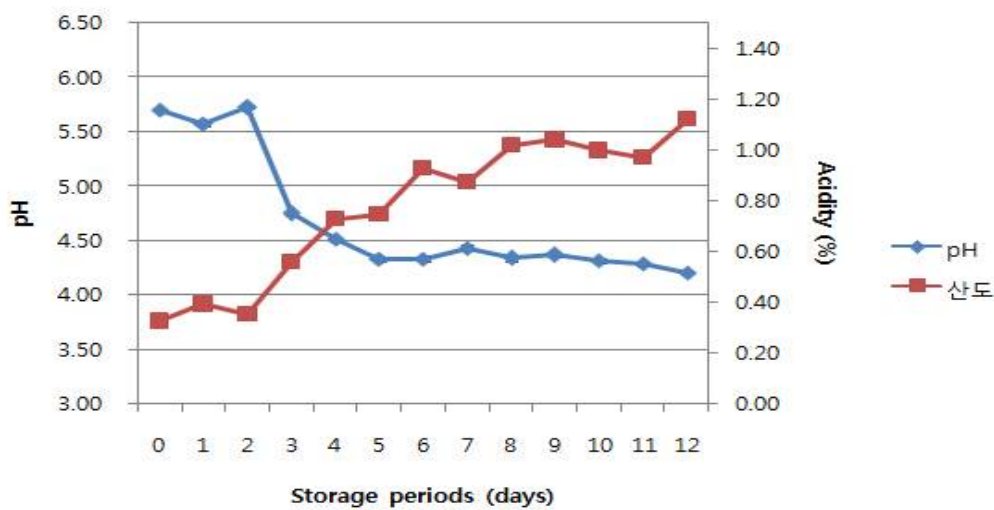


그림 3.102. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(10°C)

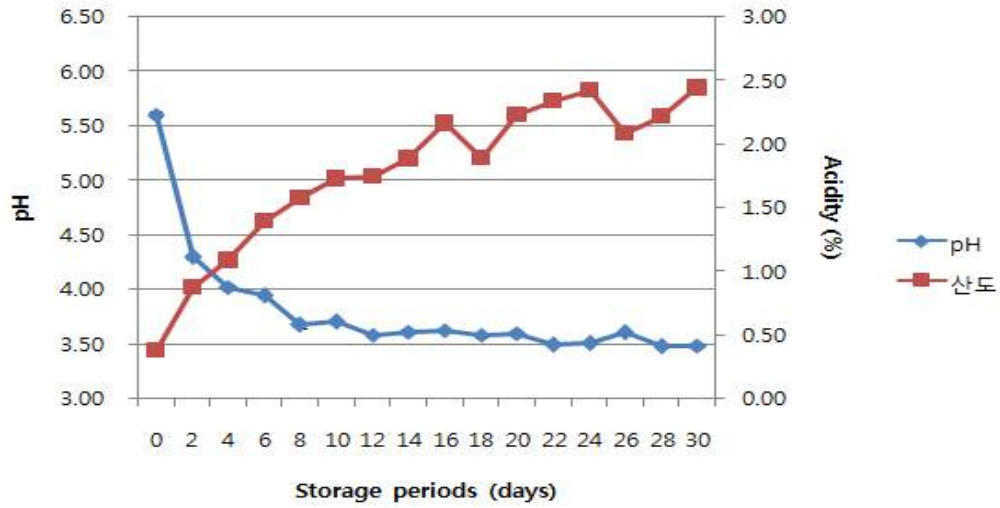


그림 3.103. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(20°C)

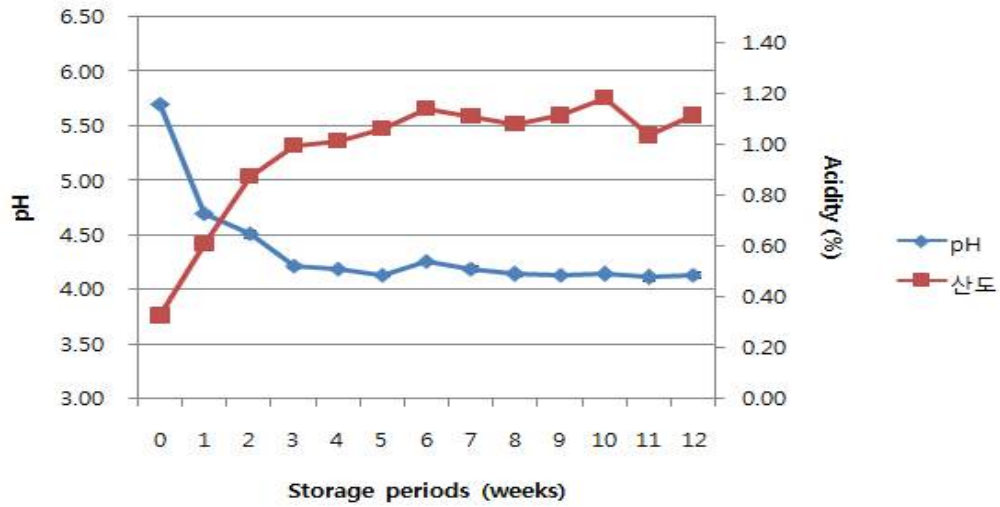


그림 3.104. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(4°C)

표 3.57. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 pH 및 산도 변화

저장온도 10℃			저장온도 20℃			저장온도 4℃		
저장기간 (일)	pH	산도(%)	저장기간 (일)	pH	산도(%)	저장기간 (주)	pH	산도(%)
0	5.70±0.01	0.33±0.00	0	5.60±0.03	0.38±0.00	0	5.70±0.01	0.33±0.00
1	5.58±0.03	0.39±0.00	2	4.30±0.02	0.87±0.00	1	4.70±0.01	0.61±0.00
2	5.72±0.01	0.35±0.00	4	4.03±0.01	1.09±0.00	2	4.51±0.04	0.87±0.00
3	4.75±0.02	0.56±0.00	6	3.94±0.02	1.39±0.00	3	4.22±0.03	0.99±0.00
4	4.51±0.02	0.73±0.00	8	3.68±0.03	1.58±0.00	4	4.19±0.01	1.01±0.00
5	4.33±0.02	0.75±0.01	10	3.71±0.01	1.73±0.00	5	4.14±0.02	1.06±0.00
6	4.34±0.03	0.93±0.00	12	3.59±0.01	1.75±0.00	6	4.27±0.01	1.14±1.11
7	4.43±0.03	0.87±0.00	14	3.61±0.01	1.89±0.00	7	4.20±0.02	1.11±0.00
8	4.34±0.03	1.02±0.00	16	3.62±0.01	2.17±0.00	8	4.14±0.02	1.08±0.00
9	4.37±0.02	1.04±0.00	18	3.58±0.02	1.90±0.00	9	4.13±0.01	1.11±0.00
10	4.32±0.02	1.00±0.00	20	3.60±0.01	2.23±0.00	10	4.14±0.02	1.18±0.00
11	4.29±0.03	0.97±0.00	22	3.50±0.01	2.34±0.00	11	4.11±0.02	1.04±0.00
12	4.21±0.02	1.12±0.00	24	3.51±0.01	2.42±0.00	12	4.14±0.03	1.11±0.00
			26	3.61±0.01	2.09±0.00			
			28	3.48±0.01	2.22±0.00			
			30	3.49±0.01	2.44±0.00			

(나) 염도

배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 염도 변화는 표 3.58과 같다. 초기 염도는 10℃와 4℃의 경우 1.78±0.03%로 동일한 값을 나타내었고, 20℃의 경우 2.00±0.01%로 확인되어 저장 기간 동안 큰 변화는 관찰되지 않았다.

표 3.58. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 염도 변화

(단위 : %)

저장온도 10℃		저장온도 20℃		저장온도 4℃	
저장기간(일)	염도	저장기간(일)	염도	저장기간(주)	염도
0	1.78±0.03	0	2.00±0.01	0	1.78±0.03
1	1.82±0.01	2	2.02±0.01	1	1.22±0.01
2	1.72±0.02	4	2.12±0.01	2	1.69±0.03
3	1.57±0.01	6	2.06±0.01	3	2.16±0.02
4	1.60±0.01	8	2.02±0.02	4	2.16±0.00
5	1.58±0.01	10	2.04±0.01	5	1.74±0.02
6	1.69±0.01	12	2.05±0.01	6	2.04±0.02
7	1.44±0.01	14	1.97±0.02	7	1.70±0.00
8	2.01±0.01	16	2.30±0.02	8	2.01±0.04
9	2.13±0.01	18	1.84±0.02	9	2.04±0.01
10	1.49±0.04	20	2.28±0.03	10	2.57±0.04
11	1.47±0.01	22	2.14±0.04	11	1.73±0.02
12	1.78±0.01	24	1.90±0.01	12	2.08±0.02
		26	2.19±0.02		
		28	1.74±0.05		
		30	2.01±0.02		

(다) 당도

배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 당도 변화는 표 3.59와 같다. 초기 당도는 10.50 ~ 10.87 ° Brix 수준으로 나타났으며 저장기간이 길어질수록 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

표 3.59. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 당도 변화

단위 : ° Brix

저장온도 10℃		저장온도 20℃		저장온도 4℃	
저장기간(일)	당도	저장기간(일)	당도	저장기간(주)	당도
0	10.87±0.12	0	10.50±0.00	0	10.87±0.12
1	10.50±0.00	2	10.50±0.00	1	9.50±0.00
2	10.50±0.00	4	10.50±0.00	2	10.50±0.00
3	10.00±0.00	6	10.50±0.00	3	10.50±0.00
4	10.00±0.00	8	10.00±0.00	4	10.50±0.00
5	9.50±0.00	10	9.50±0.00	5	10.50±0.00
6	9.50±0.00	12	9.50±0.00	6	10.50±0.00
7	9.50±0.00	14	9.00±0.00	7	10.50±0.00
8	11.00±0.00	16	9.00±0.00	8	10.50±0.00
9	11.00±0.00	18	9.00±0.00	9	10.50±0.00
10	10.00±0.00	20	9.00±0.00	10	10.50±0.00
11	9.50±0.00	22	9.00±0.00	11	9.50±0.00
12	10.50±0.00	24	8.50±0.00	12	10.00±0.00
		26	8.50±0.00		
		28	8.50±0.00		
		30	8.50±0.00		

(라) 환원당

배추김치의 저장 중 환원당 함량은 숙성이 진행됨에 따라 발효에 관여하는 여러 젖산균들에 의해 acetic acid와 alcohol 등으로 분해되어 점차 감소하는 경향을 보인다. 배추김치 제조 직후 환원당 함량은 $40.26 \pm 0.04 \sim 41.26 \pm 0.03$ 수준으로 나타났다. 숙성이 진행됨에 따라 4 °C에 저장한 시료는 환원당 함량이 서서히 감소하였고, 10°C와 20°C에 저장한 시료의 경우는 빠르게 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 저장 온도 및 기간에 따른 총 환원당의 함량 변화는 표 3.60과 같다.

표 3.60. 배추김치의 저장 온도 및 기간에 따른 환원당 변화

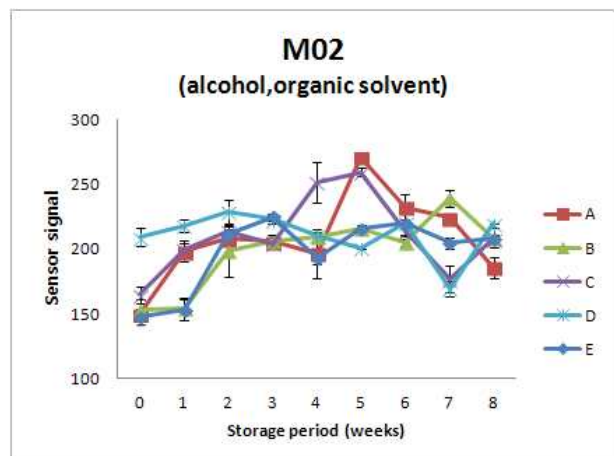
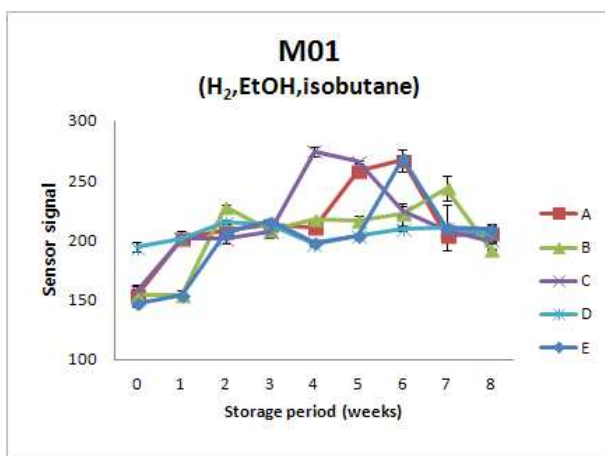
(단위 : mg/mL)

저장온도 10°C		저장온도 20°C		저장온도 4°C	
저장기간(일)	환원당	저장기간(일)	환원당	저장기간(주)	환원당
0	41.06 ± 0.04	0	40.26 ± 0.03	0	41.06 ± 0.04
1	42.40 ± 0.36	2	35.56 ± 0.03	1	41.39 ± 0.12
2	45.37 ± 0.26	4	30.59 ± 0.03	2	37.19 ± 0.03
3	40.49 ± 0.31	6	26.85 ± 0.01	3	31.18 ± 0.03
4	38.46 ± 0.06	8	20.57 ± 0.02	4	29.04 ± 0.06
5	35.55 ± 0.09	10	15.90 ± 0.01	5	32.05 ± 0.02
6	31.90 ± 0.10	12	18.00 ± 0.02	6	32.82 ± 0.02
7	30.63 ± 0.13	14	16.03 ± 0.02	7	49.81 ± 0.02
8	34.99 ± 0.04	16	12.50 ± 0.00	8	45.41 ± 0.04
9	34.47 ± 0.06	18	10.73 ± 0.01	9	34.12 ± 0.03
10	32.43 ± 0.01	20	9.01 ± 0.01	10	49.43 ± 0.03
11	29.36 ± 0.01	22	9.34 ± 0.04	11	43.22 ± 0.05
12	32.60 ± 0.01	24	8.48 ± 0.02	12	33.96 ± 0.06
		26	8.26 ± 0.01		
		28	8.52 ± 0.02		
		30	8.55 ± 0.01		

(마) 관능평가

당일 제조한 5업체의 배추김치에 대해 10° C에서 8주 동안 저장하며 센서형 전자코의 배추 김치 향미성분을 분석하였다. Alcohol가 포함된 M01, M02, M04, M06, E14 센서들은 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 김치의 숙성 중 생성되는 발효산물인 1,8-cineole, 1-borneol, β -fencyl alcohol 등의 alcohols도 그 양이 소량이기 는 하지만 다른 성분들에 비해 숙성기간에 따라 점차 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 alcohol류는 carbonyl의 환원반응 또는 미생물의 대사활동에 의해 생성된다고 보고된바 있다. 일반적으로 김치의 숙성도와 연관성이 있다고 알려진 황화합물이 포함된 센서 M01은 김치의 숙성기 중에 증가하는 경향을 보였으며, 센서 E02는 적숙기 이후에 빠르게 증가했다가 다시 감소하였다. 또한 VOCs가 포함된 센서 M03은 저장기간동안 감소하였다가 큰 변화를 보이지 않았으나 센서 P01은 증가 후에 감소하거나 일정 범위를 유지하였다. NH3가 포함된 센서 M05은 배추김치의 저장 기간동안 증가하는 경향을 E01은 감소하는 경향의 상반된 센서 감응도를 나타내었다. 비슷한 화합물을 포집하지만 김치의 휘발성 성분의 변화가 차이나는 이유는 센서에 따라 반도체식과 전기화학식 등의 측정 원리가 다르며 분석하는 방법에 따라 탐지되는 화합물의 수 와 농도에 큰 차이가 있다고 판단된다.

김치의 숙성도의 변화에 따른 전자코에 의한 향미 패턴의 변화를 비교 평가한 결과, 김치의 향미 패턴은 크게 미숙기, 적숙기, 과숙기로 구분할 수 있었다. 저장초기부터 적숙기(0~1주)에 M03(VOCs;toluene) 센서는 샘플간에 차이는 있었지만 감소하는 경향을 나타내었으며, E01(NH3) 센서는 김치 제조 당일에 센서 반응값은 10.70~13.17을 나타내었으나 저장 1주차에는 7.40~8.99으로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 김치의 과숙기(pH 4.0 이하) 이후에는 E02(H2S), E14(Alcohol), P01(VOCs) 센서가 빠르게 증가하는 경향을 보여서 김치의 과숙기를 결정짓는 데 중요한 센서로 확인되었다. 고품질의 김치를 제조하기 위해서는 숙성적기를 결정하는 것이 중요하며 본 실험을 통하여 각 업체 김치의 실험을 통하여 숙성정도를 예측할 수 있으리라 사료 된다.



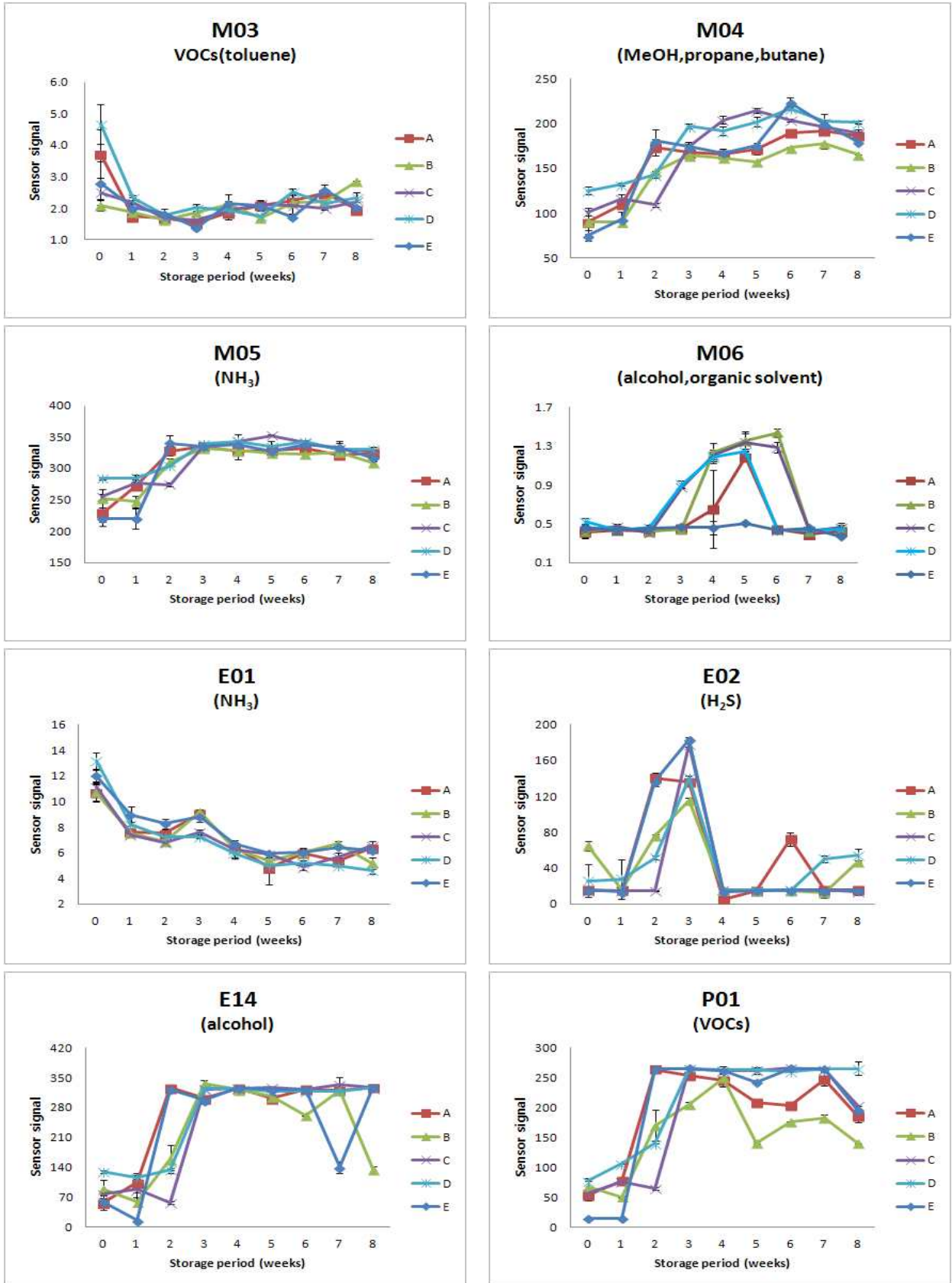


그림 3.105. 배추김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석

표 3.61. 배추김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석

Sensor		Sample				
		M01	M02	M03	M04	M05
A	0 주	154.50±6.53	149.63±3.99	3.72±0.77	89.75±12.61	227.90±19.97
	1 주	201.73±5.64	198.37±8.33	1.76±0.16	109.93±1.78	272.17±1.98
	2 주	207.87±5.27	208.00±5.39	1.70±0.06	173.40±8.97	327.97±7.84
	3 주	213.50±3.26	205.93±2.80	1.54±0.03	167.60±1.81	335.13±3.15
	4 주	210.50±0.85	196.57±19.13	1.87±0.10	165.97±18.53	328.00±13.42
	5 주	258.60±1.47	271.07±2.86	2.10±0.16	171.57±6.40	328.47±4.98
	6 주	267.03±9.00	232.47±10.02	2.24±0.17	189.97±1.07	332.50±4.80
	7 주	203.67±3.72	224.07±1.86	2.49±0.04	191.73±0.59	320.87±3.91
B	0 주	153.63±9.28	153.63±7.91	2.10±0.19	90.52±17.47	252.20±15.22
	1 주	154.37±3.98	153.80±8.34	1.89±0.28	90.07±5.87	247.20±9.38
	2 주	228.47±1.78	198.20±19.85	1.63±0.04	146.77±5.16	310.93±4.85
	3 주	208.10±6.34	205.97±4.45	1.88±0.01	164.33±1.81	331.30±3.15
	4 주	217.50±0.90	208.97±3.40	2.12±0.04	161.87±4.90	328.17±4.80
	5 주	216.47±3.62	215.63±3.09	1.69±0.12	157.60±4.11	324.93±3.23
	6 주	221.73±9.25	205.23±2.69	2.18±0.02	173.43±2.04	322.73±2.21
	7 주	243.63±10.45	239.03±6.78	2.21±0.16	177.80±6.55	325.63±2.92
C	0 주	157.03±1.96	164.47±6.66	2.50±0.25	101.48±3.86	255.00±4.50
	1 주	202.03±1.01	199.97±4.35	2.17±0.18	116.37±4.34	277.33±5.49
	2 주	201.07±3.77	214.10±3.81	1.69±0.08	109.07±1.72	274.33±2.90
	3 주	206.93±1.90	204.27±1.12	1.63±0.03	174.37±4.40	334.77±1.46
	4 주	274.60±4.41	251.83±15.66	1.93±0.29	204.03±4.74	343.83±11.31
	5 주	265.70±0.90	259.30±3.04	2.13±0.11	214.37±2.20	352.47±1.08
	6 주	224.13±4.13	214.13±4.12	2.08±0.26	204.03±1.56	340.83±3.44
	7 주	208.33±0.64	176.63±10.46	1.99±0.05	195.63±5.12	330.90±12.34
D	0 주	194.27±1.64	208.90±6.97	4.66±0.63	124.97±4.39	283.90±1.93
	1 주	201.53±2.98	218.13±4.91	2.34±0.08	132.13±1.34	285.07±5.37
	2 주	215.47±0.31	228.73±8.90	1.77±0.04	143.30±3.73	303.67±0.64
	3 주	213.33±2.84	222.83±3.39	2.02±0.11	196.73±2.80	339.90±2.34
	4 주	197.00±1.60	210.77±2.32	1.93±0.13	191.53±5.11	343.23±1.46
	5 주	203.93±1.27	200.93±1.27	1.75±0.02	201.57±5.40	334.67±8.13
	6 주	209.73±2.06	220.60±0.17	2.52±0.09	216.93±2.20	343.00±2.35
	7 주	211.13±4.24	169.47±6.30	2.15±0.11	202.30±7.81	329.73±6.79
E	0 주	147.60±3.96	147.27±5.40	2.79±0.69	74.63±5.87	220.20±5.91
	1 주	154.57±1.80	153.37±7.84	2.02±0.11	93.34±8.59	220.23±16.14
	2 주	205.93±2.00	211.33±3.47	1.83±0.15	180.83±12.14	340.30±12.65
	3 주	216.17±2.59	224.83±2.67	1.40±0.08	174.27±3.18	334.87±0.31
	4 주	198.10±1.32	193.00±4.58	2.16±0.28	167.40±4.80	337.97±7.09
	5 주	204.14±0.65	215.36±1.46	2.08±0.11	175.73±0.25	327.67±0.98
	6 주	268.23±1.89	220.10±9.55	1.73±0.09	223.37±5.25	337.63±0.67
	7 주	211.03±18.97	204.70±4.28	2.58±0.18	199.70±4.68	333.77±7.11
8 주	210.00±7.56	208.40±7.61	2.04±0.03	179.67±2.20	316.33±2.85	

Sample		Sensor				
		M06	E01	E02	E14	P01
A	0 주	0.42±0.06	10.70±0.66	15.45±0.16	57.44±16.88	53.00±7.64
	1 주	0.43±0.05	7.65±0.06	15.35±0.03	103.65±22.86	77.98±0.05
	2 주	0.42±0.00	7.52±0.27	140.57±5.60	327.27±0.61	263.80±2.60
	3 주	0.45±0.02	9.06±0.30	136.24±1.98	301.80±1.45	253.87±1.25
	4 주	0.65±0.40	6.49±0.24	5.36±0.06	325.53±3.43	245.47±5.84
	5 주	1.18±0.02	4.81±1.27	14.71±0.77	301.40±3.86	207.43±3.93
	6 주	0.44±0.01	5.99±0.04	72.23±7.76	323.30±7.88	202.97±0.06
	7 주	0.39±0.05	5.36±0.30	15.42±0.09	320.87±2.90	247.63±11.26
	8 주	0.42±0.01	6.41±0.17	15.45±0.04	327.53±1.80	185.57±10.23
B	0 주	0.42±0.07	10.73±0.77	64.89±5.41	89.26±20.91	67.19±15.26
	1 주	0.46±0.04	7.56±0.18	15.47±0.09	59.49±10.64	50.79±1.90
	2 주	0.42±0.03	6.85±0.36	76.26±1.27	158.43±32.97	169.73±25.67
	3 주	0.44±0.02	9.19±0.13	115.19±2.73	336.57±7.79	205.43±3.98
	4 주	1.24±0.10	6.34±0.17	15.45±0.10	322.87±6.99	249.30±13.91
	5 주	1.35±0.10	5.36±0.25	15.40±0.03	305.89±4.82	141.10±1.13
	6 주	1.44±0.05	6.05±0.27	14.79±1.12	261.83±1.16	176.27±0.78
	7 주	0.42±0.01	6.72±0.21	12.41±5.22	321.30±6.17	183.03±4.22
	8 주	0.46±0.05	5.18±0.46	46.95±1.42	136.73±5.05	140.27±0.12
C	0 주	0.43±0.03	11.13±0.26	15.35±0.13	77.68±0.45	55.91±2.58
	1 주	0.47±0.03	7.40±0.17	15.34±0.15	87.80±19.07	75.43±4.33
	2 주	0.40±0.02	6.79±0.12	14.76±0.95	57.48±3.84	64.67±2.09
	3 주	0.87±0.00	7.43±0.17	175.5±1.89	323.6±2.75	264.9±0.25
	4 주	1.20±0.04	6.25±0.61	15.81±0.78	325.87±6.86	261.77±3.97
	5 주	1.34±0.09	5.91±0.07	15.29±0.06	326.93±0.81	260.97±5.65
	6 주	1.28±0.06	4.88±0.24	15.46±0.11	322.87±4.30	265.43±0.06
	7 주	0.43±0.02	5.67±0.33	15.44±0.03	333.93±16.52	263.37±3.09
	8 주	0.46±0.03	6.58±0.35	13.51±3.27	326.47±1.83	202.70±0.00 ..
D	0 주	0.52±0.03	13.17±0.67	25.93±18.17	129.67±3.07	77.25±0.60
	1 주	0.43±0.01	8.24±0.16	28.05±21.96	116.80±4.95	106.09±25.28
	2 주	0.46±0.02	7.26±0.13	51.68±1.85	134.77±2.23	140.30±0.10
	3 주	0.90±0.04	7.25±0.11	140.50±2.21	324.40±1.41	265.30±0.00
	4 주	1.19±0.07	5.96±0.41	15.28±0.09	324.77±2.51	262.97±4.04
	5 주	1.24±0.03	4.99±0.31	15.61±0.26	318.67±0.71	263.70±2.60
	6 주	0.44±0.03	5.22±0.21	15.29±0.06	318.43±5.17	260.30±3.64
	7 주	0.43±0.03	5.01±0.09	50.54±3.96	316.93±4.21	264.47±1.45
	8 주	0.44±0.01	4.62±0.26	54.17±7.49	326.20 ±0.61	265.30±0.17
E	0 주	0.46±0.03	12.00±0.46	15.41±0.15	60.10±1.88	15.21±0.29
	1 주	0.43±0.02	8.99±0.59	13.51±2.46	15.36±0.13	15.02±0.51
	2 주	0.45±±0.01	8.28±0.36	136.93±5.38	323.10±3.50	265.33±0.05
	3 주	0.46±0.01	0.46±0.41	8.84±3.00	183.17±4.96	296.53±0.00
	4 주	0.46±0.07	6.68±0.32	14.26±1.98	326.47±1.79	261.67±6.47
	5 주	0.50±0.01	5.94±0.09	14.96±0.96	322.35±1.55	242.23±0.64
	6 주	0.43±0.01	6.05±0.31	15.48±0.05	322.83±3.07	265.40±0.10
	7 주	0.45±0.01	6.45±0.14	14.66±0.04	140.53±13.26	265.38±0.10
	8 주	0.37±0.01	6.16±0.04	15.50±0.06	327.20±1.13	195.93±11.90

표 3.62. 배추김치 저장기간에 따른 관능적 특성 변화

시료	저장 기간 (주)	외관		향미					맛					조직감			전체적인 기호도
		양념의 양	김치의 색	꽃내	잘익은 향미	마늘향	젓갈향	이취 (김치이외의 향)	잘익은맛	짠맛	단맛	매운맛 (고추의 매운맛)	매운맛 (부채로부터 유래되는 매운맛)	이미	아삭한 정도	무른정도	
A	0	4.90±1.52	6.40±1.26	5.60±2.17	3.70±2.31	3.90±1.29	5.30±2.00	3.50±1.96	3.20±1.87	4.10±1.45	4.90±1.66	4.70±1.83	3.90±1.66	2.90±1.85	6.10±1.37	3.60±1.51	4.20±1.40
	1	5.20±0.63	5.90±1.20	3.80±1.93	4.30±1.89	3.50±1.27	3.90±1.79	3.80±2.25	5.00±1.56	4.90±1.45	4.70±1.25	5.10±1.73	4.60±1.51	4.40±1.78	5.00±1.63	4.80±1.84	4.30±1.16
	2	6.10±0.88	5.10±1.37	3.30±1.89	6.50±1.84	4.50±1.65	4.50±1.58	5.20±2.04	6.60±0.84	5.10±1.45	4.50±1.08	5.10±1.52	5.10±1.29	4.20±1.87	4.20±2.10	5.10±1.73	4.20±1.55
	3	6.50±0.85	5.20±0.79	3.60±2.07	6.70±1.95	4.60±2.01	4.50±1.72	4.00±1.41	6.90±1.91	6.10±1.20	5.00±1.05	5.90±0.99	4.80±2.04	4.10±2.08	5.40±1.51	4.90±1.52	4.90±1.85
	4	6.90±0.74	4.10±0.88	2.70±1.83	7.20±1.81	4.40±2.01	5.10±2.08	5.50±1.72	7.40±2.12	5.90±1.10	4.90±0.99	5.80±1.03	5.30±1.83	6.20±1.81	5.20±1.23	4.60±1.78	3.20±1.75
B	0	5.20±1.23	5.10±1.37	5.80±2.30	3.20±1.81	5.90±0.88	4.90±1.45	2.70±1.49	2.90±1.52	5.20±1.55	5.90±1.45	6.60±1.43	5.10±1.29	2.90±1.79	6.30±1.25	3.30±1.42	5.00±1.41
	1	6.00±1.05	5.00±1.05	4.10±1.79	5.30±2.00	4.30±1.42	4.40±1.58	2.90±1.45	5.40±1.58	5.40±1.35	4.30±1.06	6.30±1.34	6.00±1.83	3.10±1.45	6.00±0.94	4.00±1.41	5.80±1.87
	2	5.10±0.74	5.40±1.17	3.30±1.64	6.40±1.84	5.40±1.78	4.00±1.33	4.30±2.45	6.90±1.20	5.90±1.29	4.10±1.20	6.80±0.79	5.50±1.72	4.80±1.93	5.80±0.92	3.50±1.43	4.10±1.52
	3	5.20±1.23	5.90±0.57	3.50±2.17	7.00±2.62	4.40±1.96	4.50±1.72	4.30±1.25	7.10±1.85	5.40±1.58	4.40±1.35	7.60±1.07	5.60±2.55	4.80±2.10	5.50±1.78	4.30±2.36	4.20±1.69
	4	5.80±1.14	4.70±1.06	2.60±1.84	7.80±1.55	4.50±1.84	4.90±2.18	5.10±1.45	7.60±1.58	5.80±1.32	4.50±1.51	6.80±1.55	5.50±2.17	5.40±2.17	5.40±1.78	4.20±1.87	3.90±2.23
C	0	6.00±0.94	5.40±1.35	5.50±2.27	2.90±1.79	4.70±1.49	4.60±1.17	3.10±2.18	3.20±1.93	5.00±1.41	6.10±0.88	4.30±1.64	4.30±2.11	2.50±1.51	6.10±0.99	3.60±1.17	6.30±1.49
	1	6.30±1.16	4.90±1.37	4.00±2.00	5.30±1.77	4.90±2.08	4.20±2.04	3.80±2.97	5.30±1.42	5.20±1.48	4.90±1.29	3.70±0.67	3.80±1.40	4.20±2.53	5.10±1.85	4.30±1.25	5.40±2.07
	2	5.10±0.57	5.10±1.10	3.80±1.75	6.10±1.73	4.50±1.72	3.80±1.40	5.20±1.62	6.60±1.26	5.80±0.92	4.80±1.14	4.20±0.92	4.30±0.95	5.10±1.20	4.80±1.55	4.70±1.42	5.10±1.60
	3	5.50±0.53	4.60±1.26	3.20±1.62	6.80±1.48	5.00±1.70	4.80±1.75	4.90±1.60	7.70±1.16	6.30±0.82	4.80±1.48	4.80±0.92	4.40±1.71	5.10±1.45	4.60±1.51	5.00±1.63	4.60±1.26
	4	6.90±0.74	4.00±1.33	2.70±1.95	7.50±1.35	5.00±2.05	4.20±1.69	5.30±2.06	7.50±1.27	5.60±1.65	4.80±1.32	4.50±0.71	4.30±1.70	6.10±2.02	5.30±2.45	4.50±2.27	3.80±1.55
D	0	6.60±0.70	4.10±1.37	5.40±2.37	2.80±1.48	4.80±1.32	5.50±1.96	3.30±2.11	2.60±1.43	5.40±0.84	5.90±1.37	5.10±0.99	5.20±1.32	2.70±1.57	5.50±0.85	4.10±1.66	6.50±0.85
	1	6.50±0.71	5.00±1.41	4.00±1.89	4.90±1.29	4.80±1.55	3.70±1.16	2.90±1.66	5.30±1.06	5.40±1.07	5.40±1.07	5.40±1.07	5.40±1.35	3.50±1.96	5.60±1.58	4.30±2.00	6.50±1.90
	2	5.90±0.57	4.70±1.06	2.80±1.40	6.30±0.95	4.70±1.25	4.20±1.32	3.30±1.42	6.80±0.79	5.10±1.10	5.20±1.14	5.60±0.84	5.60±0.97	3.70±1.64	5.50±2.01	4.20±1.87	6.20±1.40
	3	6.40±0.84	4.90±1.29	3.50±2.07	7.40±1.84	5.00±1.56	4.70±1.49	3.80±1.14	7.60±1.26	5.80±1.55	5.30±1.16	5.30±1.34	4.70±2.00	3.90±1.52	4.00±1.94	5.50±2.68	5.20±1.81
	4	6.90±1.10	4.60±1.35	2.70±1.57	7.70±1.25	4.60±1.90	4.30±1.95	4.30±1.06	7.90±1.10	5.70±1.06	4.50±1.65	6.00±1.15	5.20±1.87	4.50±1.90	5.50±2.37	3.60±2.32	5.60±1.51
E	0	6.40±0.70	4.80±1.14	4.80±2.62	3.20±1.69	3.90±1.52	5.00±1.05	3.70±2.16	2.70±1.34	3.90±1.85	5.10±1.66	4.90±1.60	4.20±1.48	3.70±2.31	5.80±1.32	3.90±1.85	3.80±1.23
	1	7.10±0.74	4.80±1.14	3.90±2.23	4.90±2.18	4.60±1.84	5.00±1.94	4.10±1.79	5.30±2.06	4.90±1.73	5.20±1.62	4.70±1.16	4.30±1.57	5.10±1.52	3.10±1.60	6.00±2.05	3.20±1.40
	2	6.40±0.84	4.40±0.84	3.90±2.08	5.80±1.48	4.30±1.49	4.70±1.95	5.70±2.06	6.40±1.17	5.60±1.35	4.70±1.25	5.00±1.15	5.00±1.05	5.70±2.00	3.00±1.41	7.00±1.05	3.40±1.07
	3	7.20±1.03	4.10±1.45	4.10±1.73	5.90±2.23	4.90±1.97	4.60±1.65	5.80±2.25	6.60±2.12	5.30±1.57	4.60±1.35	4.80±1.40	4.00±1.70	7.30±1.16	3.40±1.58	6.50±2.55	2.70±1.25
	4	7.20±1.03	2.90±0.57	3.30±2.45	6.80±2.25	4.90±1.97	4.80±1.93	5.50±1.96	7.30±2.36	6.00±1.15	4.50±1.51	5.60±1.07	4.90±1.60	5.60±1.65	3.90±1.85	5.70±1.83	3.90±1.66

(2) 총각김치

(가) pH 및 적정산도

당일 제조한 총각김치를 구입하여 10, 20, 4 ° C에서 각각 12일, 30일, 12주 동안 저장하여 pH 및 적정산도를 측정하였다. 총각김치 역시 숙성이 진행됨에 따라 pH는 낮아지는 경향을 보였고, 산도는 지속적으로 증가하는 경향을 확인 할 수 있었다. 총각김치의 경우 온도 높을수록 pH의 감소 속도가 빨랐다. 초기 pH는 $5.91 \pm 0.01 \sim 6.52 \pm 0.02$ 의 범위로 나타났으며, 10°C에서 저장한 경우에는 2일째부터 pH가 빠르게 감소하여 그 후에는 pH 4.20 ± 0.00 까지 꾸준히 감소하였다. 20°C에서 저장한 총각김치는 2일째부터 급격히 감소하였고 저장 12일 이후에는 pH $3.63 \pm 0.01 \sim 3.60 \pm 0.00$ 로 거의 일정하게 유지되었다.

4°C에서 저장한 경우에도 1주째부터 급격히 감소하여 4주 이후에는 $4.25 \pm 0.01 \sim 4.25 \pm 0.02$ 로 일정하게 유지되었다. 총각김치 제조 직후의 산도는 10°C에서 0.19%, 20°C에서 0.27%, 4°C에서 0.19%를 나타내었다. 총각김치는 저장온도 10°C에서는 산도가 저장 종료시점인 12일까지 완만하게 증가하였고, 저장 20°C와 4°C에서는 저장 18일과 5주까지 꾸준히 증가함을 알 수 있었다. 그 후에는 일정하게 유지되어 저장 종료시점인 30일과 12주에는 2.09, 1.13%의 값을 확인할 수 있었다. 총각김치의 경우 기존의 보고되어진 결과에서 제시된 바와 같이 적숙기의 산도를 0.6~0.8%로 볼 때, 저장 기간 동안 숙성 적기 산도에 도달하는 시점이 10°C의 경우는 5일째 0.65%, 20°C에서 저장 2일째 0.76%, 4°C의 경우는 저장 2주째에 0.69%로 숙성 적기에 도달하는 것을 확인하였다. 다음은 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 적정산도의 변화를 그림 3.106 ~ 그림 3.108과 표 3.63에 나타내었다.

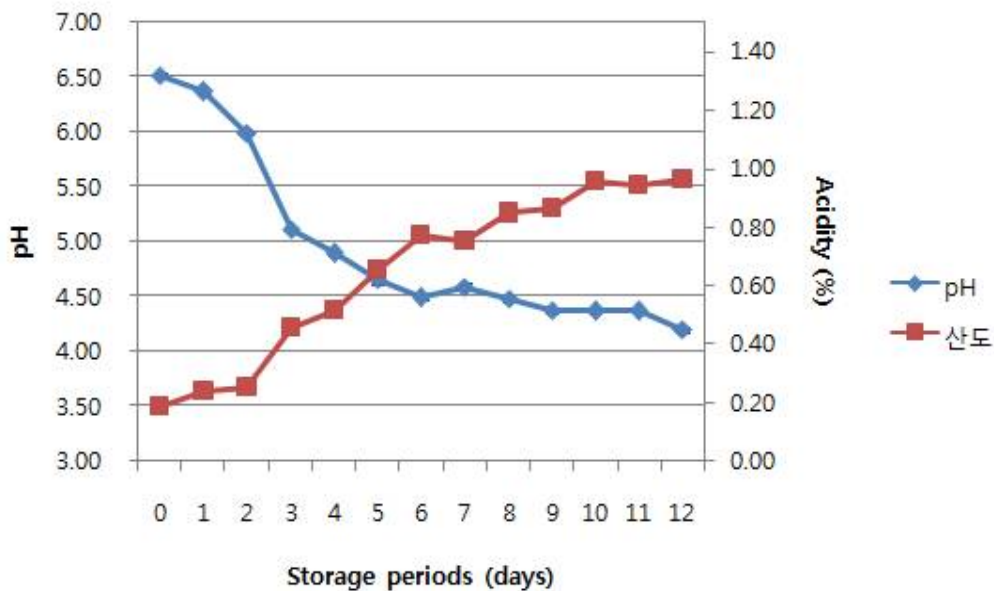


그림 3.106. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도변화(10°C)

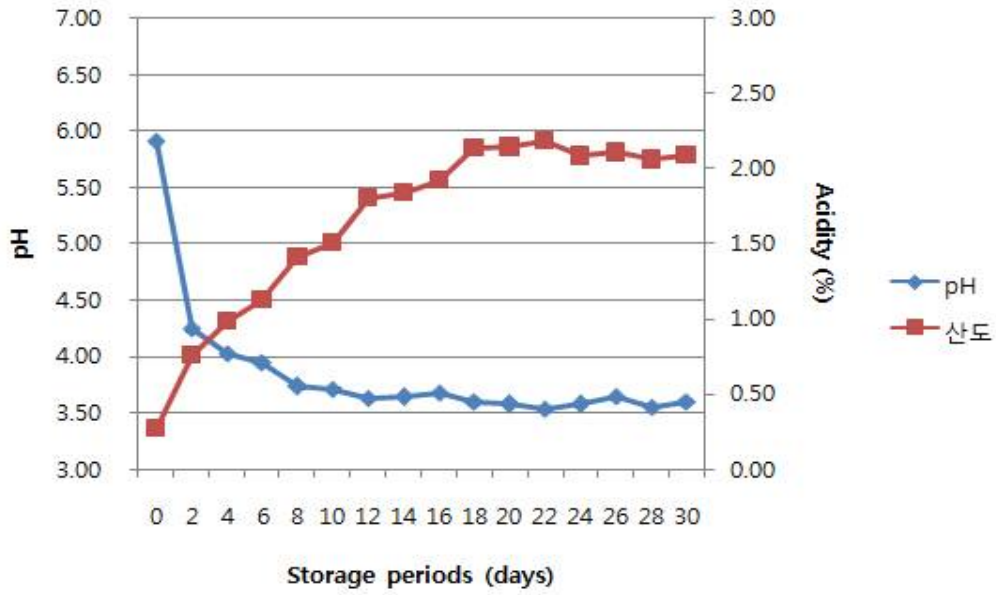


그림 3.107. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(20°C)

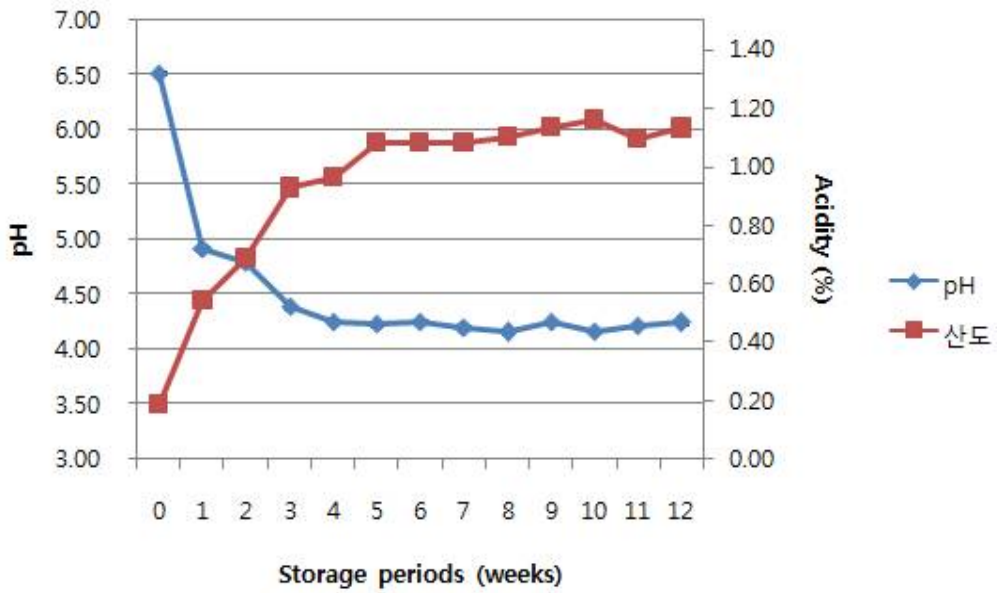


그림 3.108. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도 변화(4°C)

표 3.63. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 pH 및 산도 변화

저장온도 10 ℃			저장온도 20 ℃			저장온도 4 ℃		
저장기간 (일)	pH	산도(%)	저장기간 (일)	pH	산도(%)	저장기간 (주)	pH	산도(%)
0	6.52±0.02	0.19±0.00	0	5.91±0.01	0.27±0.00	0	6.52±0.02	0.19±0.00
1	6.37±0.02	0.24±0.00	2	4.24±0.02	0.76±0.00	1	4.92±0.03	0.54±0.00
2	5.99±0.01	0.25±0.00	4	4.03±0.01	0.98±0.00	2	4.80±0.02	0.69±0.00
3	5.12±0.02	0.46±0.00	6	3.94±0.01	1.12±0.00	3	4.39±0.02	0.93±0.00
4	4.89±0.02	0.52±0.00	8	3.73±0.02	1.41±0.00	4	4.25±0.01	0.96±0.00
5	4.65±0.05	0.65±0.00	10	3.71±0.02	1.51±0.00	5	4.24±0.03	1.08±0.00
6	4.49±0.03	0.77±0.00	12	3.63±0.01	1.80±0.00	6	4.26±0.01	1.08±0.00
7	4.59±0.04	0.75±0.00	14	3.64±0.01	1.84±0.00	7	4.21±0.01	1.08±0.00
8	4.48±0.03	0.85±0.01	16	3.67±0.01	1.92±0.00	8	4.16±0.02	1.10±0.00
9	4.38±0.03	0.86±0.00	18	3.60±0.02	2.13±0.00	9	4.25±0.01	1.14±0.00
10	4.37±0.03	0.96±0.00	20	3.58±0.01	2.14±0.00	10	4.16±0.02	1.16±0.00
11	4.37±0.01	0.95±0.00	22	3.53±0.01	2.18±0.00	11	4.22±0.02	1.09±0.00
12	4.20±0.03	0.96±0.00	24	3.57±0.01	2.08±0.00	12	4.25±0.02	1.13±0.00
			26	3.65±0.01	2.11±0.00			
			28	3.55±0.01	2.06±0.00			
			30	3.60±0.01	2.09±0.00			

(나) 염도

총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 염도 변화는 표 3.64와 같다. 초기 염도는 10℃와 4℃의 경우 $0.92 \pm 0.03\%$ 로 유사한 값을 보였고, 20℃의 경우 $2.65 \pm 0.03\%$ 의 값을 확인할 수 있었다. 총각김치의 염도는 저장기간 동안 10℃와 4℃에서 각각 1.02 ± 0.02 와 $1.23 \pm 0.02\%$ 까지 증가하였고, 저장온도 20℃에서는 큰 변화 없이 일정하게 유지되었다.

표 3.64. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 염도 변화

(단위 : %)

저장온도 10 ℃		저장온도 20 ℃		저장온도 4 ℃	
저장기간(일)	염도	저장기간(일)	pH	저장기간(주)	pH
0	0.92 ± 0.03	0	2.65 ± 0.03	0	0.92 ± 0.03
1	0.94 ± 0.01	2	2.59 ± 0.01	1	0.92 ± 0.01
2	0.93 ± 0.01	4	2.70 ± 0.02	2	1.02 ± 0.01
3	1.01 ± 0.03	6	2.75 ± 0.02	3	1.13 ± 0.01
4	1.05 ± 0.01	8	2.57 ± 0.02	4	1.00 ± 0.02
5	1.06 ± 0.01	10	2.65 ± 0.03	5	1.10 ± 0.01
6	1.05 ± 0.02	12	2.75 ± 0.02	6	1.24 ± 0.02
7	1.04 ± 0.01	14	2.67 ± 0.03	7	1.35 ± 0.00
8	1.08 ± 0.01	16	2.75 ± 0.02	8	1.13 ± 0.03
9	1.08 ± 0.01	18	2.72 ± 0.02	9	1.11 ± 0.01
10	1.18 ± 0.01	20	2.61 ± 0.02	10	1.12 ± 0.03
11	1.04 ± 0.01	22	2.78 ± 0.03	11	1.14 ± 0.03
12	1.02 ± 0.02	24	2.80 ± 0.02	12	1.23 ± 0.02
		26	2.62 ± 0.02		
		28	2.71 ± 0.01		
		30	2.74 ± 0.02		

(다) 당도

총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 당도 변화의 경우, 초기 당도는 저장온도 10℃와 4℃에서 9.00° Brix로 유사한 값을 보였고, 20℃에서는 11.00° Brix 수준으로 나타났다. 저장기간에 따라 10℃와 4℃에서는 큰 변화 없이 일정하게 유지되었지만, 20℃ 경우에는 저장 종료시점인 30일에 9.00° Brix 까지 감소함을 확인할 수 있었다.

(라) 환원당

총각김치 제조 직후 환원당 함량은 $41.23 \pm 0.02 \sim 52.03 \pm 0.71$ mg/mL 수준으로 나타났으며, 저장 온도 10℃와 4℃에서는 숙성이 진행됨에 따라 환원당 함량이 서서히 감소하여 저장 종료시점에서 $26.63 \pm 0.01 \sim 36.37 \pm 0.03$ mg/mL로 확인되었다. 저장 온도 20℃에서는 숙성이 진행됨에 따라 빠르게 감소하여 저장 종료시점에서는 8.45 ± 0.02 mg/mL까지 도달하였다. 저장 온도 및 기간에 따른 총 환원당의 함량 변화는 표 3.65와 같다.

표 3.65. 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 환원당 변화

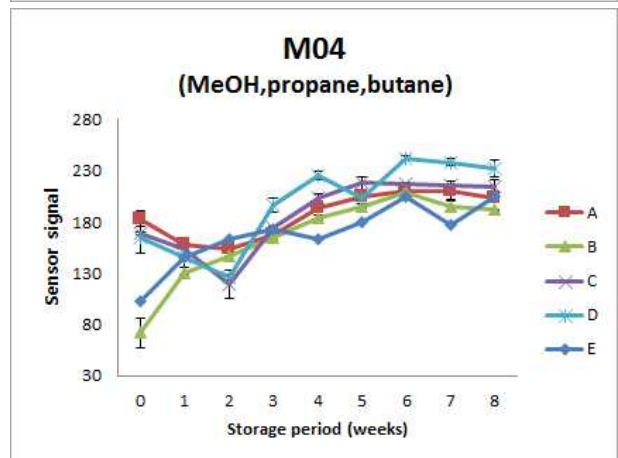
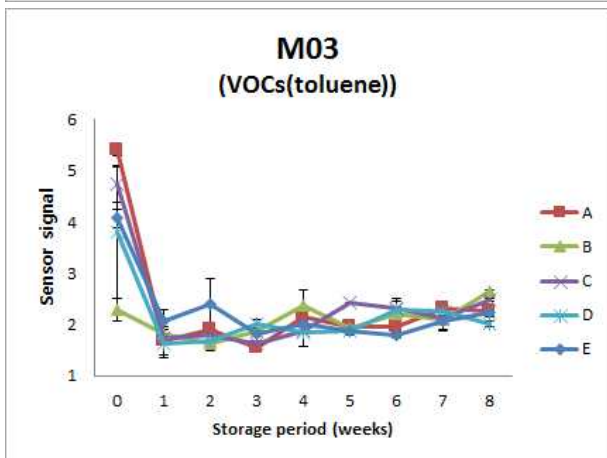
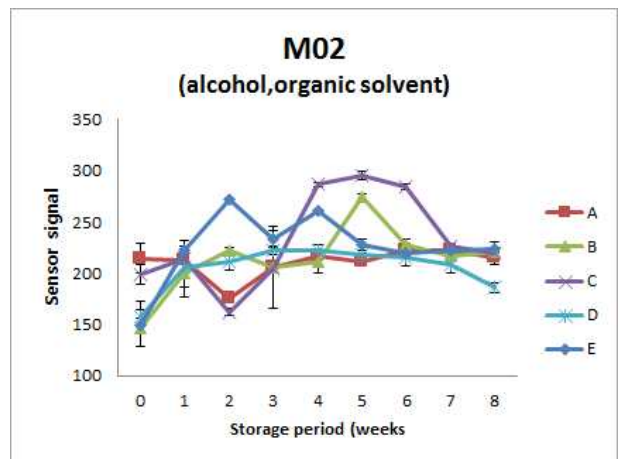
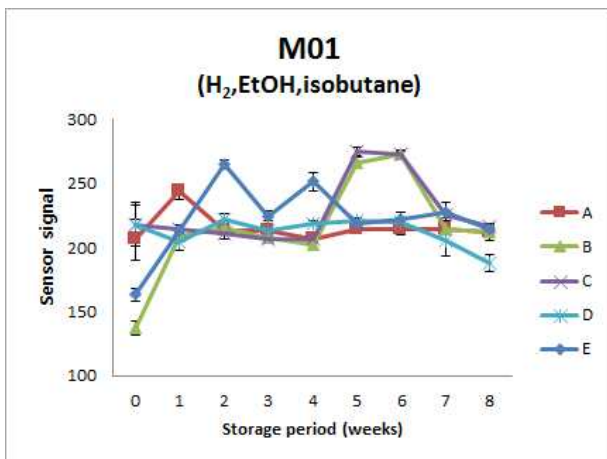
(단위 : mg/mL)

저장온도 10℃		저장온도 20℃		저장온도 4℃	
저장기간(일)	환원당	저장기간(일)	환원당	저장기간(주)	환원당
0	52.03 ± 0.71	0	41.23 ± 0.02	0	52.03 ± 0.71
1	41.55 ± 0.01	2	43.99 ± 0.46	1	40.75 ± 1.34
2	44.53 ± 0.03	4	40.11 ± 0.03	2	32.24 ± 0.03
3	38.71 ± 0.02	6	38.39 ± 0.02	3	28.78 ± 0.03
4	40.71 ± 0.11	8	29.62 ± 0.01	4	27.90 ± 0.03
5	35.76 ± 0.01	10	23.05 ± 0.01	5	26.38 ± 0.03
6	34.36 ± 0.01	12	10.55 ± 0.01	6	39.28 ± 0.04
7	32.80 ± 0.13	14	8.13 ± 0.01	7	36.02 ± 0.02
8	31.23 ± 0.26	16	8.81 ± 0.01	8	39.67 ± 0.05
9	31.60 ± 0.01	18	8.55 ± 0.01	9	43.60 ± 0.07
10	27.72 ± 0.08	20	8.74 ± 0.01	10	46.40 ± 0.05
11	28.90 ± 0.06	22	8.57 ± 0.01	11	47.88 ± 0.05
12	28.63 ± 0.01	24	8.49 ± 0.34	12	36.37 ± 0.03
		26	8.34 ± 0.01		
		28	8.44 ± 0.02		
		30	8.45 ± 0.02		

(마) 관능평가

5업체의 총각김치에 대해 10° C에서 8주 동안 저장하며 센서형 전자코의 배추김치 향미성분을 분석하였다. 총각김치 역시 Alcohol가 포함된 M01, M02, M04, M06, E14 센서들은 모두 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. VOCs가 포함된 센서 M03은 저장기간 동안 감소하였다가 큰 변화를 보이지 않았으나 센서 P01은 일정범위가 될 때까지 계속 증가하였다. NH3가 포함된 센서 M05은 배추김치의 저장기간 동안 증가하는 경향을 E01은 감소하거나 민감하지 않은 센서 감응도를 나타내었다. 총각김치 경우도 비슷한 화합물을 포집하지만 김치의 휘발성 성분의 변화에 차이를 확인하였다. 총각김치의 숙성도의 변화에 따른 전자코에 의한 향미 패턴의 변화를 비교 평가한 결과, 김치의 향미 패턴은 크게 미숙기, 적숙기, 과숙기로 구분할 수 있었다.

저장초기부터 적숙기(0~1주)에 M03(VOCs:toluene) 센서는 샘플간에 차이는 있었지만 2.29~5.40에서 1.63~2.06으로 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 김치의 과숙기(pH 4.0 이하) 이후에는 E14(Alcohol) 센서가 급격하게 증가하는 경향을 확인하였다. 본 실험의 5 업체의 배추김치는 숙성기간에 따라 비슷한 향미패턴의 양상을 보였으나, 센서에 따라 5개의 시료 중에 저장기간 중 덜 민감하거나 느리게 반응하는 등의 차이를 나타내었다. 이는 각 시료마다 다양한 재료를 사용하여 제조한 김치로 사용한 재료에 따라 다양한 향미특성에 큰 차이가 있다고 판단된다. 따라서 본 실험에서 얻어진 저장기간에 따른 향미성분 특성에 관한 결과는 다른 재료를 사용한 김치의 향미 패턴을 정확히 예측하는 것에는 한계가 있으나, 라이브러리 구축의 기초 자료로 이용될 수 있을 것으로 여겨진다.



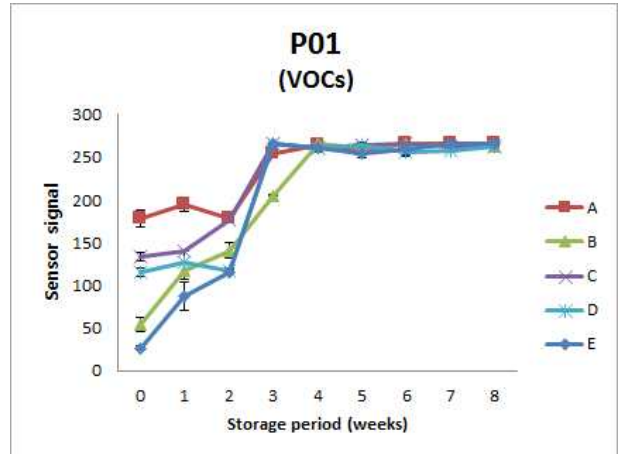
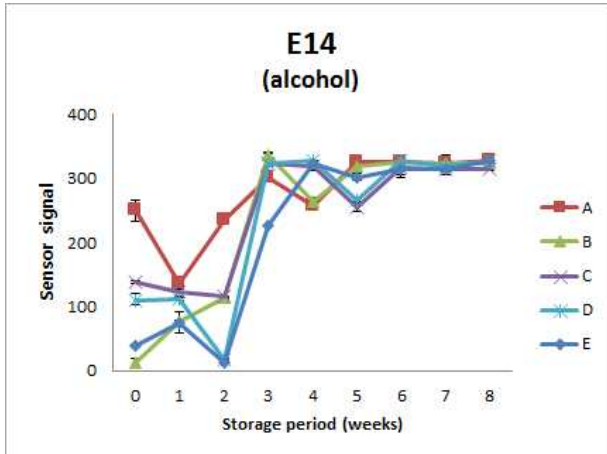
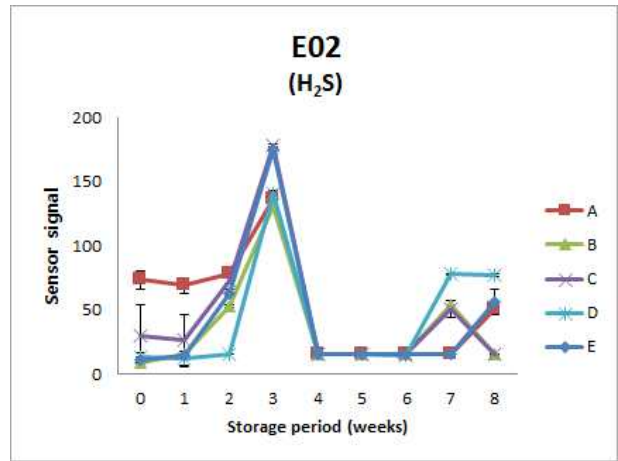
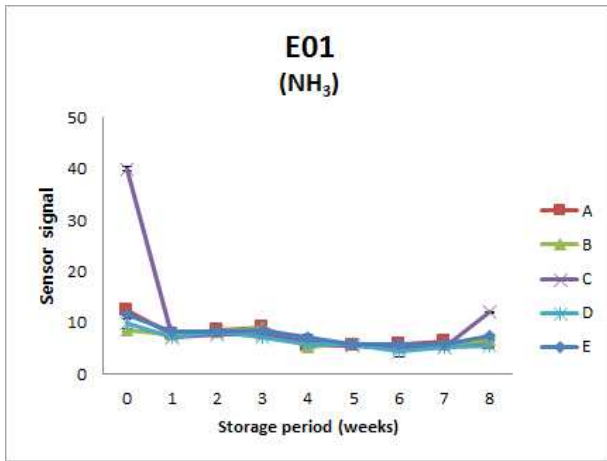
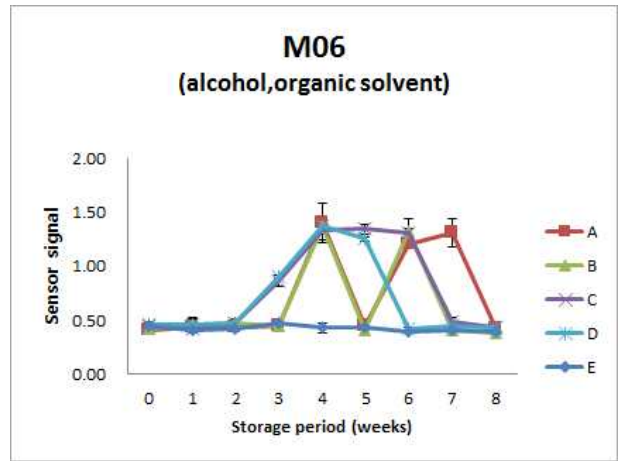
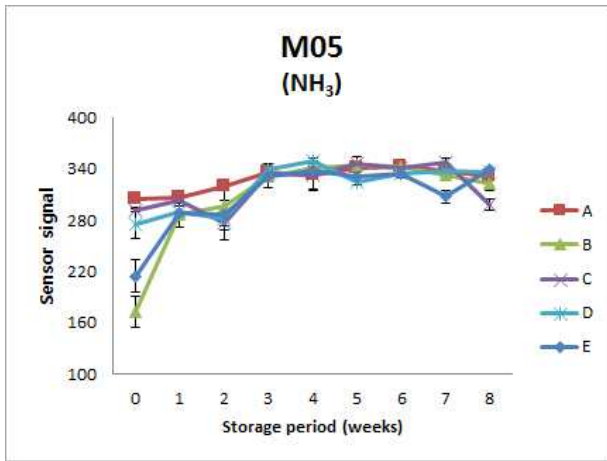


그림 3.109. 총각김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석

표 3.66. 총각김치의 저장기간에 따른 센서형 전자코 분석

Sensor		Sample				
		M01	M02	M03	M04	M05
A	0 주	206.43±15.82	214.80±14.10	5.40±0.10	183.37±7.03	304.77±3.09
	1 주	243.70±6.20	212.63±14.35	1.68±0.28	157.60±3.13	306.90±7.16
	2 주	213.10±1.13	175.95±3.18	1.90±0.08	154.07±0.47	318.87±0.55
	3 주	205.10±0.85	175.25±2.90	1.61±0.02	201.15±0.92	339.80±0.99
	4 주	207.07±2.68	216.40±2.97	2.16±0.18	193.30±1.35	332.47±16.34
	5 주	214.00±2.13	211.30±0.98	1.96±0.04	205.33±2.81	340.07±8.72
	6 주	214.73±4.67	222.20±5.25	1.97±0.02	209.90±7.09	343.07±2.46
	7 주	214.73±2.40	222.80±4.03	2.32±0.14	209.77±8.05	337.33±2.96
	8 주	212.70±3.55	215.53±6.92	2.27±0.05	202.73±1.27	330.20±0.56
B	0 주	137.43±5.26	146.07±17.93	2.29±0.22	72.02±2.55	172.57±18.16
	1 주	209.43±1.92	199.97±23.43	1.82±0.21	130.20±5.59	286.83±3.09
	2 주	215.60±0.99	222.15±2.62	1.62±0.13	147.20±2.40	296.00±6.79
	3 주	217.05±3.61	183.80±40.45	1.61±0.00	178.80±4.95	333.50±0.85
	4 주	202.33±2.40	210.70±9.85	2.37±0.31	184.53±1.17	340.47±1.43
	5 주	266.00±4.36	274.47±3.55	1.94±0.06	195.60±7.93	343.67±3.96
	6 주	273.13±2.77	227.47±5.34	2.21±0.24	208.63±2.27	342.20±1.51
	7 주	214.43±4.55	217.47±3.26	2.11±0.19	195.33±3.33	332.00±4.74
	8 주	212.00±6.87	221.53±3.52	2.64±0.04	191.93±6.57	322.87±7.79
C	0 주	218.00±16.89	195.03±9.57	4.73±0.35	168.73±1.56	291.50±2.43
	1 주	214.73±3.01	221.40±17.46	1.74±.016	153.33±8.63	303.53±3.67
	2 주	211.30±5.07	162.17±3.36	1.80±0.04	119.50±13.39	276.60±9.06
	3 주	168.10±1.30	164.10±1.30	1.58±0.17	150.60±1.28	311.40±4.16
	4 주	206.70±1.56	286.60±2.13	1.86±0.29	202.70±5.21	332.07±17.42
	5 주	275.47±3.43	295.00±4.36	2.42±0.01	218.33±6.07	346.13±7.79
	6 주	272.83±1.90	284.00±2.70	2.33±0.18	217.33±1.11	341.27±6.89
	7 주	225.83±2.80	227.17±0.90	2.14±0.04	215.93±3.97	347.90±3.87
	8 주	216.27±1.67	220.03±5.12	2.47±0.03	214.67±6.28	298.17±6.29
D	0 주	217.47±15.74	158.10±14.99	3.80±1.29	164.11±13.86	275.30±17.49
	1 주	204.10±5.84	205.20±18.53	1.63±0.27	145.67±16.95	289.37±17.20
	2 주	222.40±4.06	210.70±7.84	1.69±0.13	126.17±3.33	281.10±7.30
	3 주	236.47±1.74	236.20±4.26	2.19±0.07	211.90±6.59	348.90±6.32
	4 주	219.23±1.68	221.90±5.80	1.85±0.27	224.87±4.06	349.23±2.57
	5 주	221.23±1.48	217.90±1.66	1.88±0.04	202.77±4.70	324.73±4.40
	6 주	220.07±7.39	215.43±7.68	2.30±0.06	242.43±2.51	334.77±6.28
	7 주	205.83±11.89	207.95±7.31	2.26±0.17	238.50±4.05	337.20±3.04
	8 주	188.03±6.71	185.93±4.35	2.01±0.06	232.53±8.36	336.00±3.78
E	0 주	163.27±4.73	149.23±7.37	4.07±0.17	102.65±14.53	214.73±18.30
	1 주	213.53±1.50	222.20±4.16	2.06±0.22	145.53±5.52	288.03±8.97
	2 주	264.85±3.32	272.50±0.79	2.40±0.49	163.05±0.21	286.13±30.17
	3 주	224.70±3.70	233.47±8.38	1.83±0.04	172.83±3.11	330.23±11.86
	4 주	251.43±6.87	261.40±0.75	2.02±0.15	163.53±1.914	337.73±8.30
	5 주	218.90±1.20	227.63±5.32	1.87±0.08	179.30±2.05	330.97±1.00
	6 주	221.73±5.92	219.03±3.85	1.80±0.06	205.37±2.06	334.70±1.90
	7 주	228.13±7.42	222.33±4.28	2.07±0.18	176.80±4.68	307.03±7.11
	8 주	214.83±3.69	223.37±6.76	2.24±0.09	205.37±0.78	338.37±2.06

Sample \ Sensor		Sensor				
		M06	E01	E02	E14	P01
A	0 주	0.41±0.02	12.62±0.42	73.35±7.26	250.27±16.22	178.77±9.80
	1 주	0.44±0.02	7.69±0.05	69.02±6.11	136.83±10.44	194.50±7.82
	2 주	0.43±0.02	8.64±0.41	77.76±2.79	235.93±0.53	177.57±0.10
	3 주	0.86±0.02	6.90±0.03	137.75±0.49	308.50±4.24	265.30±0.00
	4 주	1.40±0.18	5.53±0.11	15.47±0.09	258.11±0.90	264.87±0.84
	5 주	0.45±0.02	5.62±0.02	15.39±0.16	325.07±3.35	257.53±3.30
	6 주	1.21±0.05	5.88±0.12	15.45±0.04	326.70±1.28	265.13±0.15
	7 주	1.31±0.13	6.35±0.50	15.49±0.05	322.90±7.16	265.13±0.32
	8 주	0.42±0.01	5.73±0.02	50.93±4.68	327.87±0.06	265.27±0.06
B	0 주	0.42±0.02	8.61±0.21	8.61±1.03	11.90±4.42	54.27±8.20
	1 주	0.46±0.06	7.60±0.65	15.36±0.19	77.77±0.27	117.37±10.19
	2 주	0.48±0.01	8.38±0.48	53.05±1.10	113.39±2.53	141.01±8.92
	3 주	0.86±0.02	7.85±0.03	180.90±0.49	144.20±4.24	265.00±0.00
	4 주	1.37±0.07	5.27±0.12	15.44±0.07	264.26±1.44	265.57±0.12
	5 주	0.41±0.03	6.19±0.73	15.09±0.63	320.23±5.90	261.43±6.78
	6 주	1.32±0.04	5.23±0.05	15.47±0.08	326.03±2.04	265.17±0.15
	7 주	0.41±0.01	5.72±0.54	54.18±2.82	323.43±7.74	264.97±0.59
	8 주	0.39±0.00	6.50±0.15	15.23±0.56	323.20±7.20	261.97±5.95
C	0 주	0.45±0.02	9.99±0.41	29.54±24.45	138.07±1.85	133.10±4.86
	1 주	0.43±0.05	7.14±0.11	26.63±19.78	122.70±8.75	140.37±0.06
	2 주	0.48±0.02	7.68±0.44	73.18±2.49	115.89±0.69	177.34±0.61
	3 주	1.32±0.05	7.96±0.76	46.64±1.23	269.20±15.86	140.47±0.06
	4 주	1.33±0.09	6.29±1.28	15.26±0.24	319.05±5.70	260.93±1.38
	5 주	1.35±0.05	5.49±0.23	15.47±0.12	255.27±6.35	264.40±1.56
	6 주	1.31±0.13	4.88±0.27	15.51±0.02	318.03±16.74	265.20±0.10
	7 주	0.49±0.04	5.36±0.27	50.28±6.56	315.20±0.70	262.27±1.00
	8 주	0.44±0.00	12.01±0.24	15.32±0.17	315.20±3.00	262.83±4.10
D	0 주	0.46±0.03	10.03±1.26	12.82±4.17	110.81±10.87	115.21±38.56
	1 주	0.46±0.06	7.09±0.31	11.77±6.27	111.90±5.56	126.93±12.67
	2 주	0.47±0.04	8.17±0.08	15.49±0.08	16.65±2.08	117.08±3.92
	3 주	1.34±0.01	8.45±0.46	117.34±2.27	322.83±2.66	265.30±0.00
	4 주	1.37±0.05	5.68±0.34	15.46±0.03	327.86±0.14	260.73±2.36
	5 주	1.26±0.02	5.92±0.07	15.47±0.12	266.37±1.81	263.83±1.26
	6 주	0.42±0.01	4.45±1.01	14.41±1.62	327.33±0.51	256.07±3.07
	7 주	0.45±0.03	5.34±0.19	77.67±0.35	319.55±4.80	257.75±1.73
	8 주	0.43±0.01	5.67±0.42	77.25±0.89	327.33±0.51	262.37±2.08
E	0 주	0.44±0.01	11.59±0.73	11.70±1.87	39.47±7.06	46.94±2.58
	1 주	0.41±0.03	8.41±0.38	14.73±0.92	75.64±1.09	87.40±16.63
	2 주	0.42±0.02	8.19±0.04	63.06±2.72	13.94±1.87	116.02±2.27
	3 주	0.47±0.01	8.52±0.39	174.58±2.66	226.90±5.59	265.40±0.00
	4 주	0.43±0.05	7.12±0.52	15.54±0.18	323.20±5.88	260.33±4.61
	5 주	0.44±0.02	5.89±0.17	15.34±0.10	302.70±1.21	253.73±4.51
	6 주	0.40±0.01	5.72±0.18	15.52±0.05	314.27±0.06	258.80±8.02
	7 주	0.41±0.01	5.85±0.14	15.50±0.04	314.93±13.26	265.30±0.10
	8 주	0.39±0.02	7.59±0.25	56.18±9.54	327.93±0.12	265.20±0.26

표 3.67. 총각김치 저장기간에 따른 관능적 특성 변화

시 료	저장 기간 (주)	외관		향미					맛					조직감		전체적인 기호도	
		양념의 양	김치의 색	풋내	잘익은 향미	마늘향	젓갈향	이취 (김치이외 의 향)	잘익은맛	짠맛	단맛	매운맛 (고추의 매운맛)	매운맛 (부채류에서 유래되는 매운맛)	이미	아삭한 정도		무른정도
A	0	4.50±1.08	5.10±0.74	5.10±2.33	3.30±1.95	4.10±1.29	4.10±1.29	2.90±1.79	2.90±1.45	5.20±1.55	5.70±1.25	5.50±2.01	6.10±0.74	3.50±2.42	6.60±1.26	3.10±0.99	5.10±1.85
	1	4.50±0.71	5.00±1.33	4.40±1.51	5.20±1.48	4.50±1.08	4.00±1.49	3.70±1.57	5.20±1.62	4.80±1.32	5.60±1.58	4.30±1.77	4.20±1.81	3.90±1.60	5.30±1.89	4.90±1.85	5.10±1.91
	2	4.20±0.92	5.50±1.27	3.60±1.90	6.40±2.12	4.40±1.17	4.80±1.55	4.60±1.96	6.10±1.37	5.80±0.79	5.60±0.70	5.00±0.82	4.70±1.42	5.00±2.36	5.50±1.78	4.50±1.96	4.60±2.12
	3	4.80±0.79	4.50±0.71	3.50±2.01	6.80±1.40	5.10±1.52	5.10±1.66	6.30±1.77	7.40±1.07	5.80±1.03	4.70±1.16	4.50±0.97	4.30±1.42	6.00±1.49	5.30±1.77	4.90±1.66	3.70±1.70
	4	4.40±0.84	4.50±1.18	3.10±1.73	7.20±1.62	4.60±1.84	4.30±1.95	5.70±1.57	7.40±1.35	6.10±1.10	4.60±1.26	5.40±0.97	4.80±1.32	5.80±1.75	5.60±1.07	4.80±1.14	3.50±1.43
B	0	4.30±1.34	5.60±1.17	5.90±2.02	3.20±1.62	3.90±1.73	3.90±1.60	2.40±1.26	3.10±1.52	4.80±1.40	5.10±1.97	5.60±1.58	6.20±1.03	3.30±1.77	6.10±1.10	3.50±1.51	5.10±1.52
	1	4.60±1.26	4.80±1.48	3.80±1.81	6.00±1.76	4.00±1.41	4.00±2.00	3.50±2.46	5.80±1.75	5.60±1.35	4.90±1.29	6.20±2.30	5.70±1.57	4.00±1.70	5.90±1.52	4.00±1.76	5.90±1.45
	2	4.40±0.84	5.50±1.58	3.90±2.02	7.20±1.48	4.10±1.52	4.60±2.12	4.70±1.95	6.30±1.42	5.80±0.79	4.60±1.07	5.40±1.71	5.30±1.49	5.60±2.27	5.60±1.84	4.00±1.70	4.00±1.49
	3	5.10±1.10	4.70±1.06	3.60±1.90	7.20±1.48	4.80±0.92	4.60±1.17	5.70±1.95	7.10±1.66	6.30±1.16	4.70±1.42	6.60±1.17	5.90±1.52	5.40±2.01	6.00±1.05	4.50±1.27	4.60±1.58
	4	4.60±1.35	4.20±1.69	2.90±2.02	7.30±1.42	4.30±1.95	4.80±1.81	5.30±1.34	7.80±1.32	6.10±1.60	4.30±1.64	6.40±1.17	6.50±1.35	5.40±1.90	5.40±2.37	4.10±2.28	3.80±1.81
C	0	4.50±0.85	5.80±0.92	4.30±2.75	4.70±1.89	3.70±1.57	3.60±1.51	2.70±1.57	4.20±2.20	4.50±0.97	4.90±0.99	3.70±0.82	4.10±1.37	3.70±2.67	6.20±1.03	3.30±1.34	4.90±2.23
	1	5.30±0.67	4.40±1.26	4.00±1.94	5.60±1.51	3.90±1.20	3.70±1.34	2.80±1.48	5.30±1.57	5.30±0.82	4.40±1.07	3.70±0.82	4.20±1.48	3.20±1.81	5.90±1.29	4.10±1.79	5.40±1.65
	2	4.90±0.88	5.00±0.82	3.30±1.25	6.90±0.99	4.20±1.48	4.30±1.34	3.30±1.57	6.20±1.62	4.80±1.32	5.10±1.20	3.90±0.88	4.50±1.51	3.10±1.52	5.90±1.10	3.90±1.52	5.70±1.34
	3	5.00±0.67	5.30±0.95	3.60±1.84	7.50±1.27	4.90±1.52	4.40±1.58	5.00±1.83	6.80±1.40	5.80±0.79	4.90±0.74	4.70±0.95	4.40±1.17	4.90±1.66	6.10±1.45	3.80±1.03	5.30±1.34
	4	5.40±0.84	4.80±1.32	2.80±1.62	7.30±1.16	4.70±2.00	4.70±2.06	5.20±1.40	6.60±1.78	5.90±1.10	4.60±1.07	5.10±1.20	5.60±1.17	5.30±2.21	6.10±1.45	3.90±1.60	4.20±1.81
D	0	5.50±0.85	4.70±0.82	5.40±2.37	2.90±1.29	5.00±1.94	4.10±1.79	4.00±2.58	3.30±1.64	4.30±1.49	5.90±1.20	4.10±0.88	4.90±1.73	4.10±2.28	7.20±0.92	2.80±1.32	4.40±1.96
	1	5.10±0.88	5.50±1.18	5.20±1.69	4.40±2.01	4.80±1.69	3.80±1.14	4.20±2.53	5.10±2.02	4.50±0.97	5.30±1.64	4.60±1.17	4.80±1.62	3.70±2.31	6.00±1.63	4.00±1.76	5.50±1.84
	2	4.80±1.32	5.50±1.18	4.10±1.85	5.80±2.20	5.10±1.52	4.30±1.34	4.40±1.78	6.00±1.83	5.50±1.08	5.70±1.06	4.60±0.52	5.00±1.70	4.30±2.26	5.70±2.45	3.80±2.30	5.10±2.28
	3	5.10±1.10	5.10±0.99	4.30±1.57	6.30±1.89	4.80±1.55	5.10±1.79	6.00±2.16	6.60±1.65	5.60±1.17	4.90±1.10	4.70±1.06	4.60±1.58	4.90±1.73	6.00±1.70	3.80±1.69	4.50±1.18
	4	5.30±1.06	4.80±1.03	3.00±2.00	6.80±2.35	4.30±2.06	4.30±1.77	5.40±2.84	6.90±1.37	5.30±1.57	4.80±1.14	5.00±1.25	5.00±1.56	4.60±2.41	6.00±2.21	4.20±1.55	4.70±2.50
E	0	5.80±0.92	5.50±0.97	6.90±0.99	2.50±1.35	4.10±1.73	4.30±1.42	3.60±2.01	2.40±1.07	3.60±1.07	4.60±1.43	3.60±1.17	4.60±1.58	4.30±2.06	7.10±0.74	2.90±1.10	3.90±1.37
	1	4.60±0.97	6.00±1.15	4.90±1.97	4.60±1.58	4.00±1.76	4.40±1.78	4.60±2.17	4.10±1.45	4.30±1.16	4.00±0.82	3.90±1.37	4.40±2.22	4.60±1.58	4.60±1.90	5.30±1.70	3.10±1.97
	2	4.40±1.07	5.70±0.95	3.80±2.25	6.40±1.96	4.50±1.72	4.50±2.07	5.30±1.70	5.70±2.11	5.90±1.10	4.30±1.16	4.40±0.84	4.80±1.69	6.80±1.75	4.90±1.97	5.30±1.89	2.90±1.20
	3	5.50±0.85	4.40±1.17	4.70±1.83	6.40±2.07	4.50±1.72	4.90±1.66	5.60±1.26	6.60±2.01	5.60±1.58	4.90±1.29	5.50±1.35	4.80±1.40	6.30±1.83	6.30±1.06	4.20±1.55	3.60±1.78
	4	4.80±1.03	4.80±1.40	2.50±1.43	6.40±1.78	3.80±1.81	4.10±1.85	5.30±1.70	6.80±1.75	5.90±1.60	4.10±1.37	5.00±1.25	5.00±1.63	6.70±1.77	4.10±2.38	5.40±2.50	2.80±1.40

라. 시료 측정 및 비교 표준화 방안 마련

숙성온도에 따라 이화학적 성분 변화를 확인하고, 김치의 숙성과 연관성을 가지는 특성치를 파악하고자 하였다. 배추김치 및 총각김치에 포함된 염도는 숙성과 무관한 것으로 보여지며, pH, 당도 및 환원당은 숙성이 진행될수록 감소하는 추세를 보이는 반면 산도는 증가하는 추세를 보이고 있다(그림 3.110).

이러한 결과로 추론할 때 개발 대상 시스템이 pH와 산도에 대한 측정/분석이 가능해지면 이화학적 분석과 전자코 시스템의 상관성이 높아질 것으로 파악된다. 각 성분에 대하여 배추김치와 총각김치를 교차 비교해 보면 pH와 산도 측정결과는 적숙기 전후의 변화가 확인되는 반면 염도 및 환원당의 경우에는 관계성을 찾기 어렵다.

따라서 배추김치 및 총각김치의 적숙기 판단을 할 수 있는 지표는 pH와 산도 측정이 적합할 것으로 사료된다.

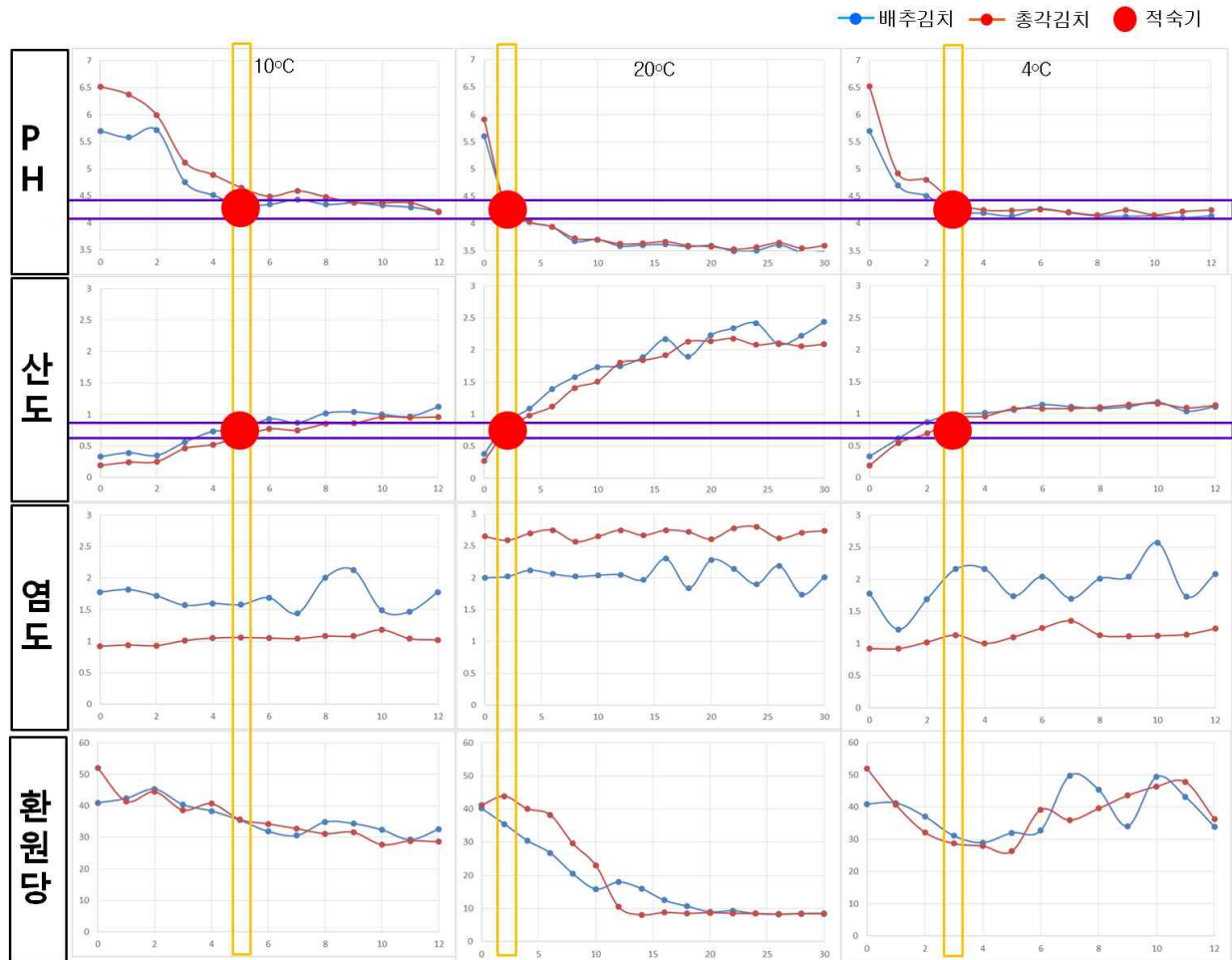


그림 3.110. 김치의 이화학적 특성과 숙성도의 상관성 Test

4. 김치의 숙성정도에 따른 품질지표 선정

김치의 숙성정도에 따른 이화학 특성 및 향미성분의 분석 방법별 품질지표를 선정하였다(표 3.68). 숙성정도는 미숙기, 적숙기, 과숙기로 구분하였으며 동정된 114종의 화합물 중 1,8-cineole, 1-borneol, β -fencyl alcohol, allylmethyl sulfide 화합물과 M01(H₂, 에탄올, 이소부탄, CO, CH₄), M02(알코올, 유기용제), M04(메탄, 프로판, 부탄), M05(NH₃), M06(알코올, 유기용제)의 센서값은 숙성기간이 경과할수록 증가하는 경향을 보였다. 숙성기간이 경과할수록 감소하는 물질로는 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, methyl propyl disulfide, methyl trisulfide 등의 황화합물등이 검출되었다.

숙성정도에 따라서는 미숙기의 품질지표 항목으로 pH 4.5이상, 산도 0.3~0.8% 등이 있으며 M03(VOCs)센서값이 초기부터 적숙기 전까지 급격히 감소하는 경향을 나타내어 미숙기의 품질지표로 선정 할 수 있었다. 미숙기에서의 온도별 저장기간은 10℃에서 0~4일, 20℃에서 0~1일, 4℃에서 0~2주로 나타났다.

적숙기의 경우 학회에 보고된 바와 같이 pH 4.2~4.4일 때 김치의 맛이 가장 좋았으며, 이때의 산도는 0.9~1.1% 사이의 범위를 보였다. E01(NH₃)센서는 적숙기에서 센서값이 급격히 감소하여 적숙기의 지표로 활용할 수 있을것으로 사료되며, 4-Ethyl-5-methylthiazole, 3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone, 3-(methylthio)-Propionic acid, 1,3-Dithiane, Methylpropyl disulfide, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, 2-methyl-6-Hepten-1-ol, 3-Carene, .beta.-Phellandrene, (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene, Nonanal의 물질들이 제조 직후에 비해 각 저장온도에 따른 적숙기에서 증가하는 경향을 보였다. 배추의 특징적인 향기 성분으로 보고되고 있는 4-isothiocyanato-1-Butene또한 본 실험에서 동정되었으며 적숙기에서 가장 높은 함량을 보여 적숙기의 지표로 선정하였다. 온도별 저장기간은 제조직후로부터 10℃ 5~12일, 20℃ 2일, 4℃ 3~12주로 나타났다.

과숙기의 품질지표 항목으로 pH 4.0이하, 산도 1.2~2.4% 등이 있으며, E02(H₂S), E14(Alcohol), P01(VOC_s)의 센서값이 적숙기 이후에 빠르게 증가하여 과숙기의 품질지표로 선정 할 수 있었다. 과숙기에서의 온도별 저장기간은 10℃에서 13일 이상, 20℃ 3일 이상, 4℃에서 13주 이상으로 나타났다.

표 3.68. 김치의 숙성정도에 따른 품질지표

숙성 정도	분석방법	품질지표
미 숙 기	저장기간	10℃ : 0~4일, 20℃ : 0~1일, 4℃ : 0~2주
	이화학 특성	pH 4.5 이상, 산도 : 0.3~0.8%
	SPME(GC)	-
	전자코	M03(VOC _s)센서 감소
적 숙 기	저장기간	10℃ : 5~12일, 20℃ : 2일, 4℃ : 3~12주
	이화학 특성	pH 4.2~4.4, 산도 : 0.9~1.1%
	SPME(GC)	4-isothiocyanato-1-Butene, 4-Ethyl-5-methylthiazole, 3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone, 3-(methylthio)-Propionic acid, 1,3-Dithiane, Methylpropyl disulfide, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, 2-methyl-6-Hepten-1-ol, 3-Carene, .beta.-Phellandrene, (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene, Nonanal
	전자코	E01(NH ₃) : 센서값 급격히 감소함
과 숙 기	저장기간	10℃ : 13일 이상, 20℃ : 3일 이상, 4℃ : 13주 이상
	이화학 특성	pH 4.0 이하, 산도 : 1.2~2.4%
	SPME(GC)	-
	전자코	E02(H ₂ S), E14(Alcohol), P01(VOC _s) : 센서값 빠르게 증가함
숙성기간 경과에 따른 물질경향	증가	1,8-cineole, 1-borneol, β-fencyl alcohol, allylmethyl sulfide 화합물, M01(H ₂ , 에탄올, 이소부탄, CO, CH ₄), M02(알코올, 유기용제), M04(메탄, 프로판, 부탄), M05(NH ₃), M06(알코올, 유기용제)
	감소	methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, methyl propyl disulfide, methyl trisulfide 등의 황화합물

제 5절. 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화

1. 김치생산 업체와의 유기적 협업을 통한 현장 test-bed 구축 및 성능평가

가. 현장 Test- Bed를 통한 전자코의 성능 검증 및 최적화

(1) 재료구입

김치의 제조과정의 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계를 구축하기 위하여 김치생산업체 (광주광역시 남구 김치타운 내에 위치한 감칠배기)를 대상으로 전자코의 성능평가를 실시하고자 하였다. Test-bed에 참여한 김치생산업체에서 당일 제조된 배추김치와 총각김치를 시료로 구입하였으며, 구입한 김치시료는 10℃에서 한 달간 저장하면서 저장기간에 따른 김치의 데이터베이스를 구축에 사용되었다.

(2) 실험방법

배추김치 및 총각김치의 저장 온도 및 기간에 따른 성분 변화를 비교분석하기 위해 이화학적(pH, 산도, 염도)특성과 국내 보급형 전자코(Sensor type)를 이용하여 향미성분을 분석을 실시하였으며, 이 데이터를 센서형 전자코의 라이브러리 구축에 이용하였다. 라이브러리를 구축한 전자코를 이용하여 김치 제조 현장에서 배추김치, 총각김치, 절임수의 향미성분을 분석하여 성능검증을 실시하였다. 또한 김치 제조업체의 절임조건 따라 배추절임 시 절임시간별 절임배추의 향미성분을 센서형 전자코로 분석하였다.

(3) Test-bed 시험 업체에서 제조한 김치의 저장기간별 Database 구축

(가) pH 및 적정산도

Test-bed 시험 업체에서 제조한 배추김치와 총각김치에 대해 10° C에서 10주 동안 저장하며 pH 및 적정산도를 측정하였다. 김치의 숙성이 진행됨에 따라 pH는 점차 낮아지고 산도는 증가하는 경향을 보여 기존에 보고된 배추김치 및 총각김치의 숙성양상과 일치하였다. 배추김치와 총각김치의 초기 pH는 5.52와 5.79로 저장 일주일까지는 빠르게 낮아졌으나 그 이후에는 pH 3.60과 3.65까지 꾸준히 감소하는 경향을 나타내었다. 배추김치와 총각김치의 초기 산도는 0.38%와 0.28%로 산도 1.79%와 1.69%까지 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 배추김치와 총각김치의 적숙기는 저장 2주 이전에 숙성 적기에 도달하였음을 확인하였으며, 총각김치의 염도는 2.40%와 2.12%로 확인되어 저장기간 동안 큰 변화없이 일정하게 유지되었다. 배추김치의 저장기간에 따른 pH, 적정산도 및 염도의 변화를 그림 3.111, 그림 3.112와 표 3.69에 나타내었다.

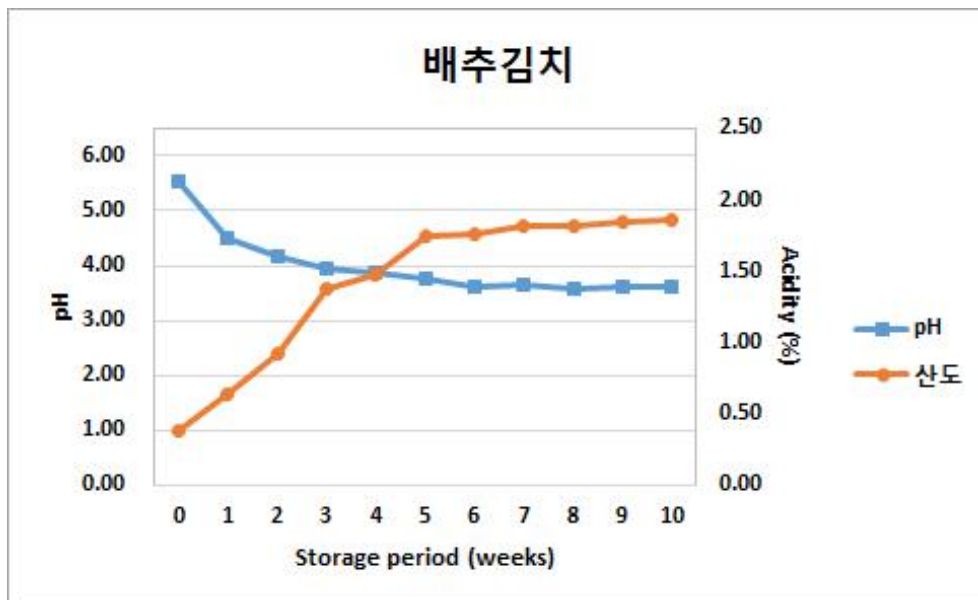


그림 3.111. 배추김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도의 변의

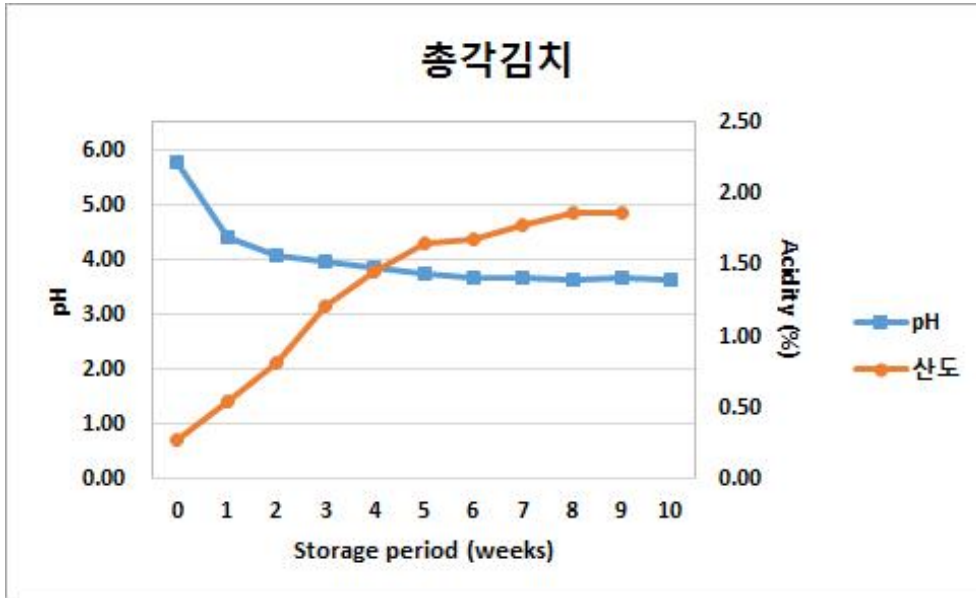


그림 3.112. 총각김치의 저장기간에 따른 pH 및 산도의 변의

표 3.69. 김치의 저장기간에 따른 pH, 산도, 염도의 변화

저장기간 (주)	배추김치			총각김치		
	pH	산도(%)	염도(%)	pH	산도(%)	염도(%)
0	5.52±0.01	0.38±0.00	2.40±0.02	5.79±0.02	0.28±0.00	2.12±0.02
1	4.51±0.01	0.63±0.01	2.36±0.02	4.42±0.03	0.55±0.00	2.04±0.02
2	4.18±0.03	0.92±0.00	2.39±0.01	4.08±0.01	0.81±0.00	2.02±0.01
3	3.95±0.01	1.38±0.01	2.37±0.01	3.97±0.01	1.21±0.00	2.09±0.01
4	3.87±0.01	1.47±0.00	2.34±0.02	3.86±0.02	1.45±0.00	2.10±0.01
5	3.77±0.03	1.74±0.01	2.26±0.02	3.76±0.01	1.66±0.00	2.00±0.02
6	3.60±0.01	1.77±0.00	2.26±0.02	3.67±0.01	1.68±0.01	2.05±0.00
7	3.61±0.01	1.81±0.00	2.22±0.01	3.69±0.01	1.78±0.00	2.06±0.00
8	3.57±0.01	1.82±0.00	2.20±0.00	3.65±0.01	1.86±0.01	2.03±0.00
9	3.61±0.01	1.85±0.01	2.09±0.02	3.67±0.02	1.87±0.01	1.96±0.02
10	3.60±0.01	1.86±0.01	2.15±0.01	3.65±0.02	1.87±0.01	2.01±0.01

(나) 전자코를 이용한 김치의 향미 성분분석

전자코를 이용한 Test-bed 시험을 위해 시험업체에서 제조한 배추김치와 총각김치에 대해 10° C에서 10주 동안 저장하며 전자코로 김치의 향미성분을 측정된 결과는 그림 3.114, 그림 3.115와 표 3.70, 표 3.71과 같다. 10주간의 저장 기간 중 향미성분의 변화는 배추김치 및 총각김치에서 5개 업체 모두 비슷한 센서의 변화 경향을 보였으며, 본 실험의 배추김치와 총각김치 간의 변화패턴이 유사하게 관찰되었다. 이와 같은 변화는 총각김치와 배추김치의 제조업체가 같아서 같은 재료의 사용으로 인해서 센서의 감응도의 변화가 매우 유사한 것으로 보인다. Test-bed 시험업체에서 제조한 김치의 전자코 측정 센서 반응값을 전자코에 라이브러리를 구축하여 업체의 Test-bed 시험에 이용하였다.

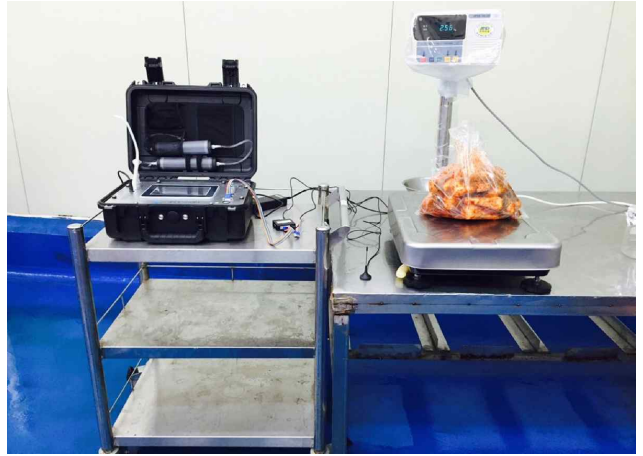


그림 3.113. 현장 Test-bed를 통한 전자코의 성능 검증

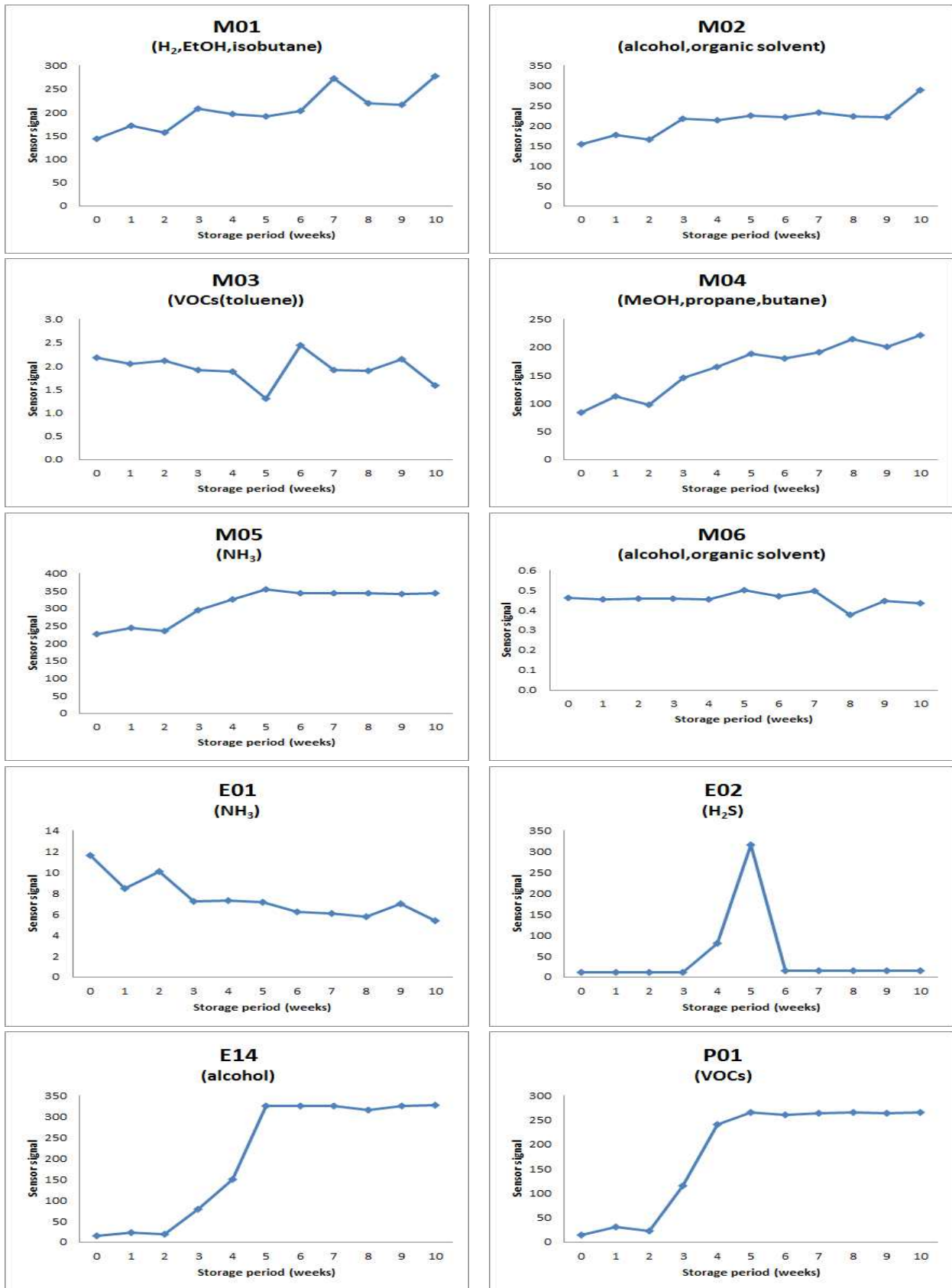


그림 3.114 배추김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화

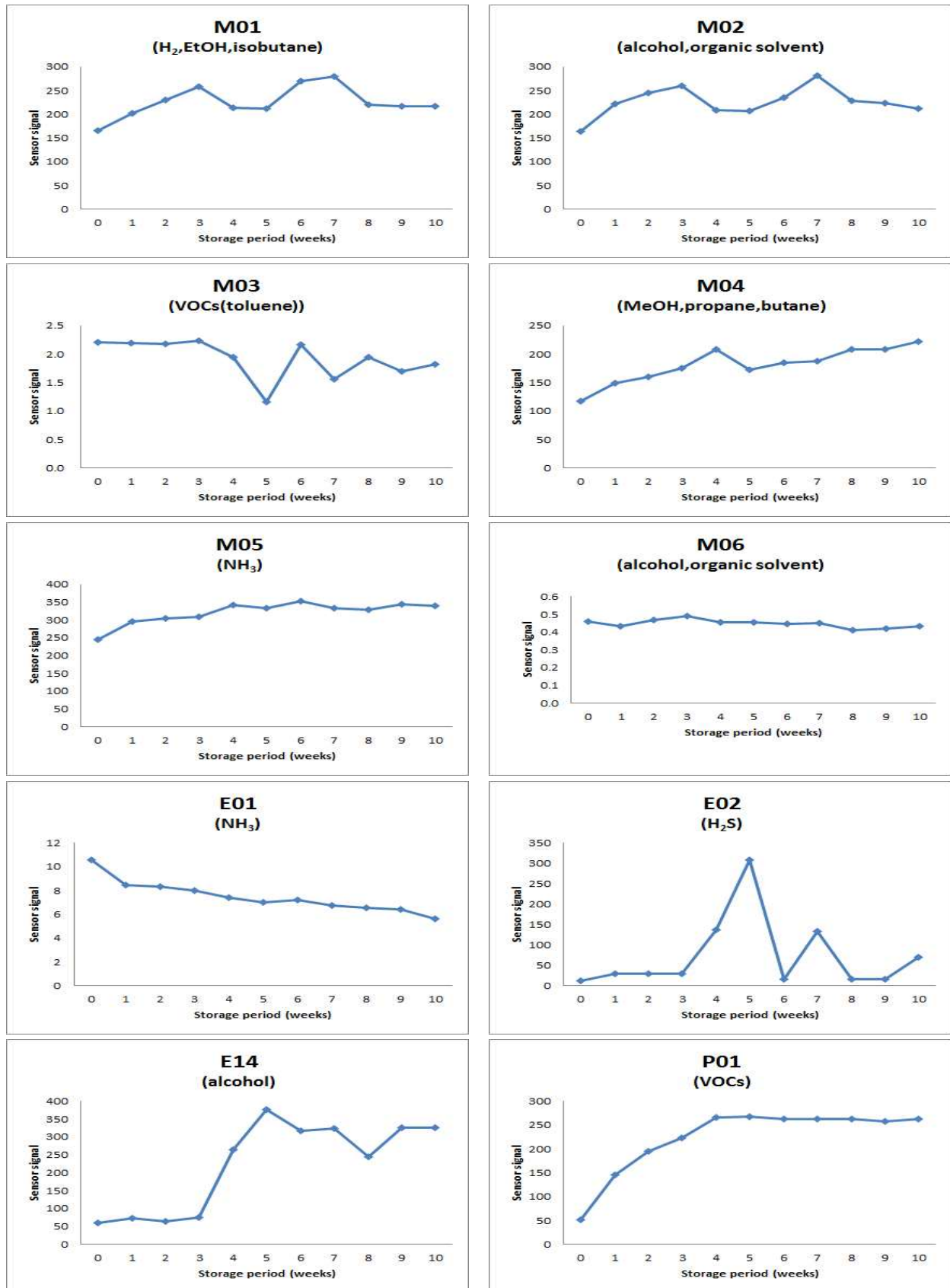


그림 3.115. 총각김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화

표 3.70. 배추김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화

Sample \ Sensor	M01	M02	M03	M04	M05
0 주	142.83±2.25	153.23±2.21	2.18±0.03	83.29±1.53	226.23±2.20
1 주	170.87±2.40	177.33±4.10	2.04±0.02	113.00±6.24	245.13±4.37
2 주	176.83±1.80	200.57±5.87	2.07±0.07	133.07±13.78	281.03±1.63
3 주	208.43±0.42	216.97±5.49	1.92±0.32	145.97±15.19	294.97±6.21
4 주	195.80±1.08	213.43±9.10	1.89±0.11	164.67±4.06	325.27±2.84
5 주	192.05±0.07	225.30±6.22	1.30±0.10	188.20±3.39	354.50±0.04
6 주	203.47±4.92	220.77±5.16	2.44±0.25	180.33±2.76	342.63±0.25
7 주	272.47±1.10	232.70±1.99	1.91±0.09	190.77±1.85	343.27±4.36
8 주	219.83±8.40	224.33±4.21	1.90±0.08	214.40±3.12	343.23±2.21
9 주	216.90±3.64	220.90±9.06	2.15±0.15	200.37±1.51	341.23±1.89
10 주	277.53±11.47	288.80±8.62	1.59±0.08	222.27±7.05	343.73±5.38
Sample \ Sensor	M06	E01	E02	E14	P01
0 주	0.46±0.03	11.62±0.14	10.41±1.38	15.58±0.14	15.28±0.25
1 주	0.45±0.04	8.46±0.45	12.02±8.46	22.33±6.27	31.25±4.24
2 주	0.46±0.03	8.41±0.33	12.06±0.25	60.09±7.9	110.01±3.29
3 주	0.46±0.05	7.21±0.11	12.02±0.53	78.23±0.88	114.58±31.96
4 주	0.45±0.01	7.32±0.17	81.43±6.14	149.73±21.27	240.77±3.59
5 주	0.50±0.04	7.16±0.13	314.73±4.29	324.80±1.13	265.40±0.00
6 주	0.47±0.01	6.26±0.23	14.27±2.05	325.23±2.89	260.97±1.10
7 주	0.50±0.10	6.11±0.19	15.42±0.14	324.83±3.57	263.73±2.63
8 주	0.38±0.05	5.76±0.12	15.41±0.04	315.50±2.43	265.27±0.15
9 주	0.45±0.07	7.01±0.69	15.44±0.09	325.87±1.40	264.60±1.39
10 주	0.43±0.05	5.40±0.07	14.34±1.86	327.73±0.20	265.27±0.23

표 3.71. 총각김치의 저장기간에 따른 향미성분의 변화

Sample \ Sensor	M01	M02	M03	M04	M05
0 주	166.43±7.68	164.10±10.57	2.20±0.14	117.97±4.07	245.70±4.39
1 주	201.77±6.52	222.20±9.38	2.19±0.06	148.60±14.90	294.70±5.14
2 주	230.60±2.71	245.37±8.79	2.18±0.03	160.13±7.86	304.10±4.67
3 주	258.43±1.24	259.87±14.77	2.23±0.08	175.60±14.24	310.00±14.39
4 주	212.87±2.62	209.37±19.89	1.95±0.01	208.37±4.74	342.63±2.25
5 주	212.43±2.86	207.03±3.09	1.16±0.06	172.53±0.49	333.33±3.82
6 주	269.93±2.93	235.67±3.62	2.17±0.11	185.07±7.27	352.37±7.69
7 주	280.23±0.96	280.73±2.25	1.56±0.04	187.97±4.53	332.50±3.90
8 주	220.67±3.61	227.97±3.66	1.94±0.07	208.73±2.45	329.23±5.85
9 주	217.23±2.21	223.97±0.35	1.69±0.10	207.90±2.96	344.33±2.84
10 주	216.23±2.02	211.70±3.01	1.82±0.02	221.83±3.63	340.60±3.34
Sample \ Sensor	M06	E01	E02	E14	P01
0 주	0.46±0.01	10.59±1.03	11.53±0.39	58.97±2.53	52.00±5.54
1 주	0.44±0.03	8.46±0.50	28.77±5.88	72.17±6.34	145.63±9.99
2 주	0.47±0.00	8.36±0.55	29.54±0.90	65.00±6.32	195.33±3.74
3 주	0.49±0.02	8.01±0.25	29.83±25.04	75.57±6.26	223.07±36.58
4 주	0.45±0.02	7.39±0.04	136.53±3.60	263.67±46.09	265.30±0.00
5 주	0.45±0.00	7.04±0.08	307.56±2.95	376.95±1.53	267.33±2.12
6 주	0.45±0.02	7.19±0.31	14.87±0.35	317.17±5.83	263.30±3.81
7 주	0.45±0.01	6.74±0.41	134.12±2.30	323.63±7.13	263.50±2.02
8 주	0.41±0.00	6.57±0.06	15.48±0.01	245.60±15.72	262.70±0.95
9 주	0.42±0.00	6.43±0.08	15.45±0.10	326.13±2.40	258.00±2.79
10 주	0.43±0.01	5.63±0.13	69.68±1.90	327.00±1.73	263.47±1.56

2. 김치 전반적인 제조과정의 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계 구축

가. 김치의 제조과정

김치류는 사용하는 원료의 종류 및 수확시기, 제조방법, 기후와 장소에 따라 많은 종류가 있다. 가정에서는 각기 전래의 독특한 제조공정을 거쳐 김치를 만들어 소비하여 왔으며, 기업적으로는 회사 나름대로의 제조 공정을 거치고 있으나 저장, 유통과정에 따라 약간의 차이가 있을 뿐 전통적인 자가제조방식과 유사한 공정을 거치게 된다. 본 연구에서는 김치류 중 가장 많이 생산·판매되고 있는 배추김치의 제조공정을 조사하였다. 배추김치의 제조공정은 그림 3.116을 통해 나타내었다.

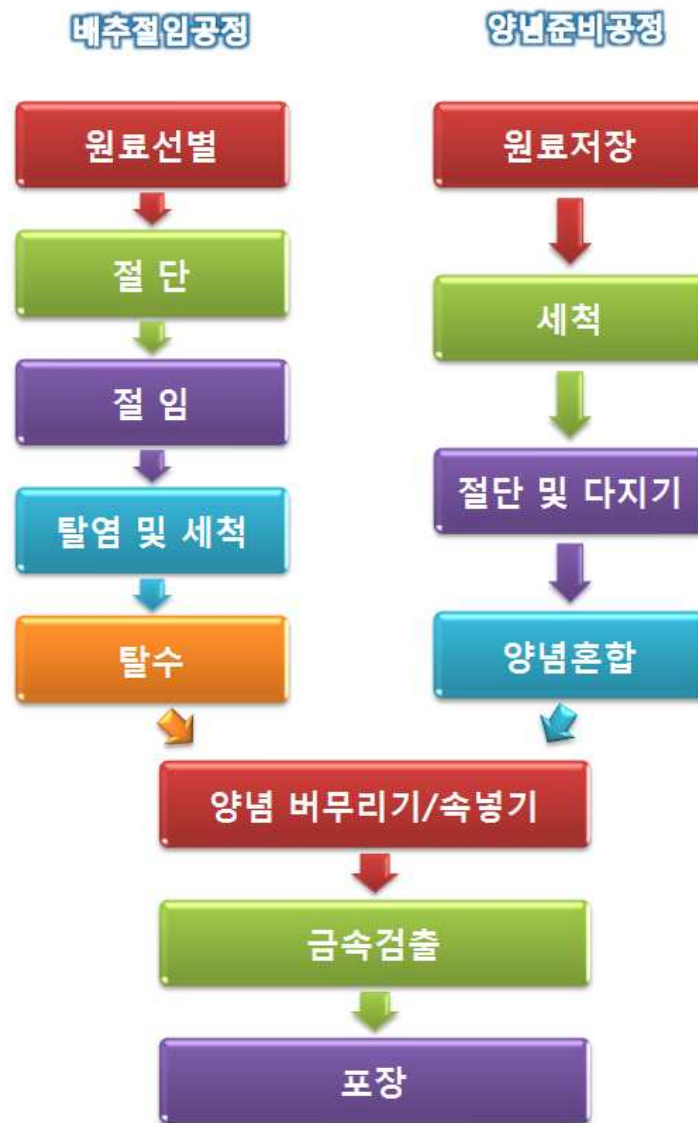


그림 3.116. 김치의 제조공정도

(1) 원료의 선별 및 전처리 공정

김치의 주재료인 배추는 산지에서 생산된 통 배추를 당도, 구중, 결구율, 결정, 이물혼입 등

의 항목들에 대하여 종합적으로 감사된 원료만을 입고한다. 검품이 완료된 재료는 4℃ 저온 냉장고에서 1~2일 동안 보관하여 재료의 품온을 5℃ 이하로 낮춘 후, 겉 표피를 제거한다. 저장된 배추원료는 처리장에서 이물질이나 걸썩질, 전잎 및 뿌리 등의 불가식 부분을 제거하고 잘 다듬는데 이때 발생하는 폐기량은 약 15~25%정도이다.

대부분의 업체에서 배추포기를 크기별로 선별하고 있으며, 맛김치와 포기김치를 동시에 생산할 경우 등급이 높은 상품은 포기김치로, 중품은 맛김치용으로 분리, 선별한다. 원료배추를 위생적으로 처리하기 위해 선별공정을 1, 2차로 나누며 1차선별에서 떡잎 및 병든 잎 제거작업으로 선별과정과 동시에 쓰레기는 신속하게 컨베이어를 이용하여 쓰레기장으로 이송시킨다. 2차선별은 배추에 흙 등의 이물질이 부착되지 않도록 주의하며 잘 다듬어 절단하기 위한 작업대로 운송시킨다.

(2) 절단공정

선별한 배추는 가공목적에 맞게 절단된다. 포기김치의 경우 많은 업체에서 통배추 이절기를 통해 정확하게 중심부분을 2절로 개복하여 세로로 커팅하고, 맛김치의 경우 2~3cm 또는 3~4cm로 잘게 절단한다. 하지만 이러한 자동배추절단기를 사용할 경우 손폐율이 크기 때문에 일부 업체에서는 맛김치 제조시 절단공정에서 포기김치와 같이 2등분 또는 4등분하여 일정한 조건에서 절입한 뒤 탈염 및 세척하고 양념 혼합전에 일정한 크기로 잘게 썰기도 한다. 이러한 변형된 공정에 대한 다른 이유로는 포기김치와 맛김치를 동시에 제조할 경우 단일 절입조건으로 여러 가지 형태의 김치를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

절단한 배추는 이물질과 잔류 농약성분제거, 미생물의 수를 감소시키기 위해 자동 에어세척기로 보내고 Air bubble을 이용하여 세척한 뒤, 세척기로 운반되어 3~5회 더 세척공정을 거친다. 세척공정을 마친 배추는 8~15℃로 유지된 절입실로 이송 컨베이어에 의해 이동되어 절입통에 담는다.

(3) 절입공정

절입방법은 소금물을 사용하는 습식절입과 다시 소금을 뿌리는 건식절입을 병행하는 업체가 많다. 절입공정에서의 소금농도, 절입시간, 온도는 매우 중요한 인자이며 사용하는 물의 수질 및 절입조의 형태, 절입방법등이 절입식품인 김치에서 숙성기작 및 관능에 영향을 미친다. 절입수는 1급수의 물과 정제염을 사용하여 염수를 자동으로 제조하고 염수 순환시 발생하는 야채 공형물 및 각종 이물질을 자동 여과시켜 주는 자동염수 제조기에 의해 제조된다. 전용 절입수 관을 통해 절입탱크에 염수가 차게되면 탱크 위에 설치되어 있는 접이식 누름판을 이용하여 배추를 눌러주어 배추의 절입도를 용이하게 하고 절입 후 주변 환경을 청결하게 해주어 2차오염을 예방한다.

절입시간은 온도에 따라 다르며 하절기에는 6~8시간, 동절기에는 8~10시간이 적당하지만 공장의 작업형편에 따라 절입작업을 조절할 수 있다. 실제로 A공장에서는 절입실의 온도를 8~1

5℃로 유지시키고 15% 농도의 절임수를 이용하여 18시간동안 절인다. 일반적으로 염수의 농도는 약 8~12%(w/v)로 하며 사용한 절임 염수는 2회 이상 반복 사용하지 않는다. 만약 염농도가 너무 높거나 오래 절이면 배추조직의 손상이 일어날 수 있으므로 주의하여야 한다.

(4) 탈염 및 세척 공정

6~10시간 절인 배추는 세척과 동시에 탈염 시킨다. 탈염 정도는 배추의 염농도가 3~5% 되게 맞추고 이물질이 없도록 세척한다. 탈염 및 세척은 절임공정에서 컨베이어로 이송된 절임용 용기를 그대로 사용하고 스테인레스로 된 3단 세척조에 침지 세척한다. 세척수는 흐르는 물을 사용하여야 하며 단계적으로 세척을 행하므로 위생적 처리를 한다. 실제로 많은 업체에서 흐르는 물을 이용해 3단 세척소에서 세척을 하고 있으며 이 과정에서 이물질이 투입되지 않도록 조심스럽고 깨끗하게 공정을 수행하고 있다.

(5) 탈수공정

세척한 배추는 양념과 혼합시키기 전에 탈수시켜야 하는데 현재까지 방법으로는 망사구조를 가진 플라스틱 컨테이너나 특수 제작한 탈수대를 이용하여 자연 탈수방식을 사용하는 업체가 많다. 탈수시간은 업체마다 다르지만 보통 3~4시간동안 진행되며, 일부 30분~1시간, 1~2시간, 많게는 12시간까지 각양각색으로 운영되고 있고 탈수기를 사용하는 업체도 있다. 이와같이 탈수시간이 제각기 다른 이유는 김치제조를 위한 최적 수분함량에 대한 정의가 아직 미흡하기 때문으로 사료된다.

(6) 양념 준비 및 버무리기/숙냉기 공정

양념에 들어가는 무, 당근, 양파, 마늘, 생강, 대파, 새우젓은 배추와 마찬가지로 입고된 후 4℃ 저온 저장실에서 하루동안 품온을 떨어뜨린 후 세척기에 의해 세척된다. 무와 당근은 무채 절단기를 이용하며 절단 각도를 45°로 하여 무채의 양념혼합 중 끊어짐 현상을 감소시킨다. 양파와 생강, 마늘은 다용도 분쇄기에 의해 분쇄하는데 이는 분쇄입자 곱고 부드럽게 하여 양념에 골고루 흡수되게 함으로 양념맛이 균일하게 유지시켜 주는 역할을 한다. 고추는 먼저 꼭지 및 부착 이물질을 제거하거나 선별을 한 뒤 고춧가루 분쇄기(씨분리기, 금속검출기 부착)로 분쇄하며 파는 수작업으로 세척, 정선하여 잘게 썰어 놓는다.

준비된 부재료들은 양념혼합기를 이용하여 잘 혼합시키며 무채나 파 등이 파괴되지 않도록 혼합기를 천천히 돌려준다. 양념 배합비율은 기호도에 따라 달라질 수 있으며, 재료의 배합비율에 따라 부재료를 세척, 가공하여 수작업이나 양념제조기를 이용해 양념숙을 준비하는데 일 부업체에서는 하루 전에 양념숙을 준비하여 냉장고에 보관하였다가 사용하기도 한다. 처리된 배추와 양념은 대형 상하 자동혼합기로 옮겨져 혼합되며 간이 포장 후 계량 포장작업대로 옮겨져 규격병에 담아 자동 계량을 통과하고 캐핑 및 실링 작업을 거친다. 이후 금속 검출기를 통과하여 금속 이물질의 유무를 확인 한 후, 최종 박스 포장되어 시장으로 출하된다.

나. 김치 제조과정의 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계구축

(1) 절임공정 관리

김치의 향기성분은 제조 방법, 부재료, 저장 조건, 추출 및 분석방법에 따라 큰 차이를 나타낸다. 상기된 김치 제조 공정 중 김치의 품질에 영향을 끼치는 요소 중 하나는 주재료인 배추의 품질과 소금의 종류이다. 김치 유산균들이 자라는데 필요한 당들의 주요 공급처가 배추인데, 당의 함량이 높은 배추가 김치 유산균들의 초기 생육을 쉽게 하기 때문에 중요하다. 또한 소금은 유산균이 자라는데 필요한 미량원소인 미네랄을 공급하는데 소금의 종류에 따라 포함되어 있는 미네랄들의 종류와 함량이 다르기 때문에 김치 숙성에 많은 영향을 미친다. 천일염, 그 중에서도 ‘토판염’이라고 불리는 전통식 소금이나 이삼년 묵혀 간수가 제거된 천일염을 사용한 김치가 정제염이나 당해 생산된 일반 천일염을 사용한 김치보다 그 품질이 우수한 것으로 발표된 바 있다. 이에 절임공정에서 발생하는 김치 향미물질 측정을 통하여 김치의 품질관리를 할 필요가 있다.

(2) 발효 및 양념제조공정 관리

김치의 주 재료인 배추, 무 등에서 생성되는 Glucosinolate는 십자화과 식물에서 특유한 향기성분을 생성하는 전구물질로 작용하여 김치의 특유한 향미에 기여를 하며, 부재료인 마늘, 파, 고추 등은 김치의 특징적인 매운 향기성분을 형성하는데 중요한 역할을 한다. 또한 액젓 등도 특유의 향을 김치의 풍미에 부여하는 역할을 하기 때문에 김치의 향기성분은 재료 및 부재료, 숙성과정에 의한 특징적이고 복합적인 향미라고 할 수 있다.

이처럼 김치의 향기성분은 제조과정에서 사용되는 재료뿐만 아니라 숙성단계인 발효에 의한 변화가 크기 때문에 양념제조 공정과 김치의 발효공정은 전자코 측정에 있어 매우 중요하다 할 수 있다. 이에 두 공정의 향미물질 측정을 통해 김치의 품질관리가 필요할 것으로 사료된다.

상기한 바와 같이 김치제조 공정 중 절임, 발효, 양념제조 공정은 김치의 품질을 결정짓는 중요한 공정으로 품질관리를 위한 향미물질측정이 반드시 이루어져야 한다. 이에 각 공정별 실시간 측정이 가능한 전자코 System을 적용하여 웹페이지 상에 제시함으로 PCA와 패턴분석결과를 한눈에 확인하고 식품의 상태를 판정할 수 있도록 구축하였다(그림 3.117, 그림 3.118)

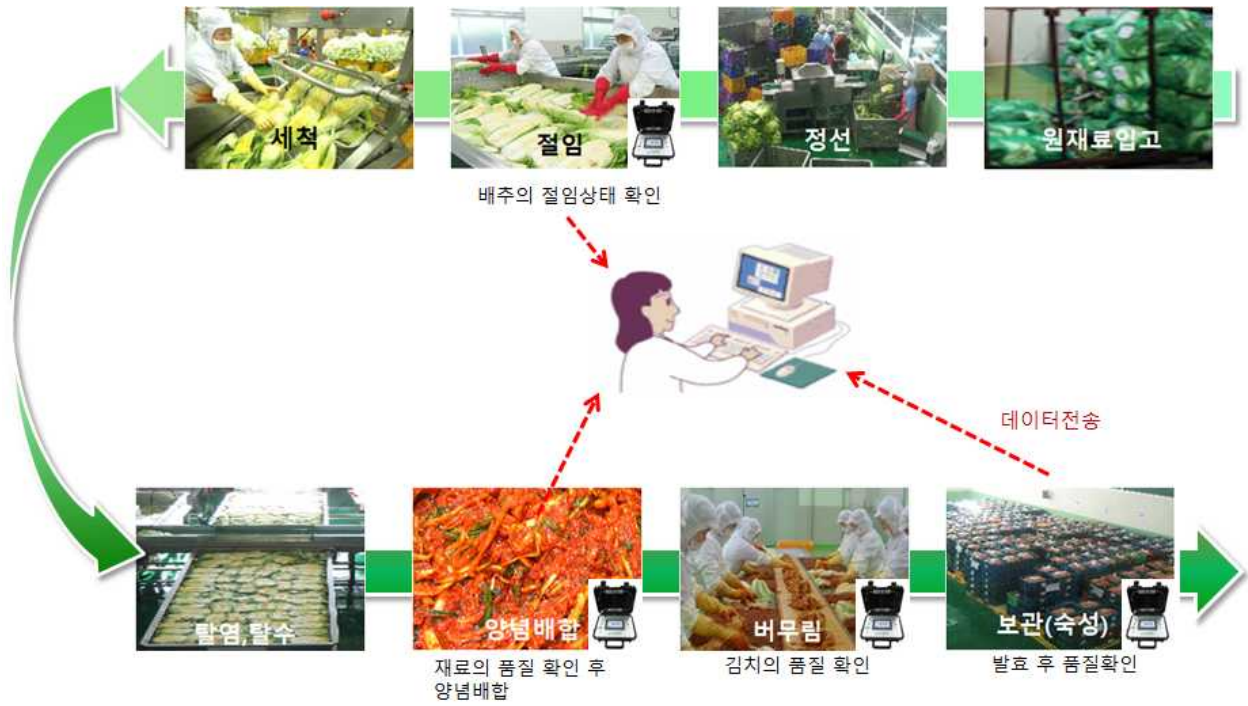
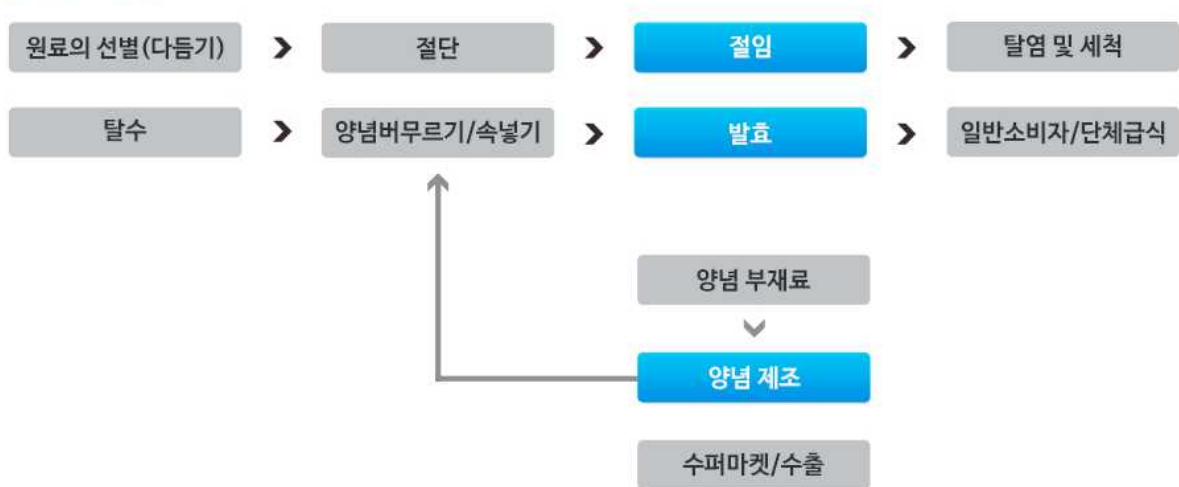


그림 3.117. 김치제조과정 모니터링 체계구축

김치제조 공정도



측정시간	M01	M02	M03	M04	M05	M06	E01	E02	E14	PO1	판정
2015/06/24 12:50:30	214.2	152.8	4.141	201.7	109.7	1.055	5.781	193.3	117.7	211.8	양호
2015/06/24 12:55:30	217.1	211.4	6.852	234.1	134.1	4.067	8.879	218.3	141.1	275.4	양호
2015/06/24 13:00:30	241.2	163.0	8.634	321.7	125.7	2.085	9.694	242.2	225.7	205.0	양호
2015/06/24 13:05:30	125.3	132.2	14.54	221.6	223.6	3.037	11.16	227.3	228.6	274.2	양호
2015/06/24 13:10:30	224.1	222.2	9.945	214.9	212.7	4.055	8.945	254.1	219.7	295.2	양호
2015/06/24 13:15:30	184.2	177.6	6.857	4.451	4.000	2.075	6.757	207.2	4.450	201.6	양호
2015/06/24 13:20:30	222.4	263.8	9.485	184.8	186.2	5.054	8.485	218.4	179.2	274.8	양호
2015/06/24 13:25:30	207.6	245.2	6.021	295.6	195.6	2.062	9.021	247.6	241.6	241.2	양호

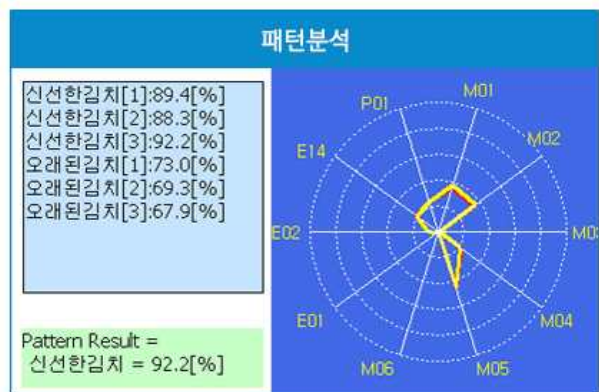
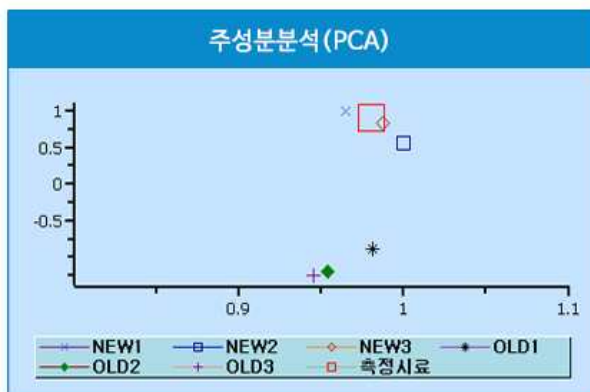


그림 3.118. 실시간 모니터링을 통한 품질관리 체계구축

제 4 장. 연구결과

제 1절. 센서 어레이 모듈개발

표준가스의 농도별 반응성 Test를 통해 전자코에 적용될 센서 10종을 선택하였다. 센서는 반도체식 센서 6종, 전기화학식 센서 3종, 광이온화식 센서 1종으로 구성하였으며, 10종의 가스센서가 가스성분과 잘 반응할 수 있도록 micro-chamber 역할을 하는 manifold를 제작하였다. 센서 manifold는 센서 전극 표면에 효율적으로 기체 시료가 접촉할 수 있는 구조로 설계하였으며, 센서의 감도향상을 위해 시료 가스의 흐름 방향을 센서 표면에 대하여 직각으로 흐르도록 설계하였다. 센서 Manifold의 내부는 가스가 이동할 수 있는 유입/유출구, 가스를 Detect하기 위한 센서소자 반응부로 구성하였고, 센서 모듈의 제어 및 구동을 위해 가스센서 제어부, 데이터 처리/수집/전송부, 자가진단 기능의 세부분으로 나누어 설계를 하였다. 가스센서 제어부는 센서 전극 및 히터의 전원을 관리하고, 출력신호 수집하며, 데이터 처리/수집/전송부는 센서 출력신호 해석로직에 의한 결과를 산출하고, 통합컨트롤 모듈에 데이터를 전송할 수 있도록 구성하였다. 마지막으로 자가진단 기능으로는 전원, 센서, 필터, 유량 등을 진단할 수 있도록 설계하였다.

또한 센서의 수명을 연장시키기 위해 활성탄과 실리카겔 등이 충전된 Clean Air Module을 구성하고, 이를 통과한 신선한 공기(Clean Air)를 Detecting Chamber내로 유입시켜 센서의 이물질 제거함과 동시에 공기에서의 안정화된 저항을 측정할 수 있도록 구성 하였다. 이러한 센서 세척 및 컨디셔닝 방법은 가스센서를 이용해 향미를 감지하는 전자코 시스템에서 측정의 정확도 및 재현성을 높일 수 있는 수단으로 본 연구에서 개발된 전자코 시스템에 적용하게 되었다. 전자코 시스템은 측정모드와 대기모드로 구성되어 있으며, 측정모드에서는 시료를 유입하여 약 20초 동안 센서 측정을 한다. 측정이 끝나면 대기모드로 전환되어 무취가스를 유입함으로 센서 세척과정이 이루어지게 되는데 센서의 안정화를 위해 시스템의 전원이 켜져 있는 경우 항상 대기모드로 유지하도록 설정하였다.

제 2절. Database구축 및 데이터처리를 위한 알고리즘 개발

향미 패턴 해석을 위해 PCA, SQC, PLC 알고리즘을 개발하여 실시간 데이터 처리가 가능하도록 하였다. 먼저 주성분분석(PCA) 알고리즘 개발로 다양한 변수들을 잘 설명하는 소수의 주된 축(axis)를 찾을 수 있도록 하였다. 다시말해, 주성분분석 알고리즘 개발로 각각의 인자들에 대한 Database를 확보하고 라이브러리를 구축함으로 인해 미지 시료 측정 시 시료의 주 성분을 파악할 수 있도록 하였다. 통계적 품질관리(SQC)는 제품의 특성을 정밀하게 추정하여 불량품을 발견하고 불량품의 발생빈도나 발생 원인을 조사하기 위한 통계학으로 본 연구에서 개발된 전자코 System에 도입함으로써 서버에 들어온 양부의 데이터를 통계적으로 분석하고 불량요인을 추정하는데 사용하였다. 또한 회귀분석(PLC) 알고리즘을 개발하여 독립변수와 종속변수 간의 상관관계 여부를 파악하고 관계의 크기와 유의도를 분석하여 각 변수에 대한 관계의 성

격을 측정하도록 하였다.

본 연구에서 PCA/패턴/유사도 판정알고리즘을 사용하여 매 측정마다 센서의 안정화를 측정하여 정밀도를 높였으며 결과에 대한 신뢰도를 향상 시켰다. 측정시간은 분석시작에서 완료까지 3분 이내로 되도록 하였으며 5분 이내 데이터 분석 및 연산이 가능하도록 개발하였다. 또한 라그랑제 보간법을 이용하여 센서 Signal의 표준화하고 표준 검량식에 도입함으로써, 각 항목 별 데이터를 OU(회석배수) 및 ppm 농도로 환산하여 출력하였다.

제 3절. 국산 전자코 개발

전자코에 적용된 가스센서의 정밀도를 평가하기 위해 표준가스를 이용하여 반복성 및 직선성 시험을 진행하였다. 전기화학식 센서, 광이온화식 센서, 반도체식 센서의 반복성 시험 결과 상대표준 편차 0.37~1.72% 범위를 보였으며, 직선성 시험 결과 99.01~99.9%의 직선성을 보여 0.1~0.99%의 오차율을 나타내 개발목표였던 3%이내의 정밀도를 만족하였다. 또한 센서 탑재를 위해 매니폴드를 제작하여 최대 10종까지 개별센서가 탑재 가능하도록 하였으며 Plug & Play 형태로 구성하여 매니폴드에 센서를 탑재함과 동시에 System에서 인식되도록 하였다.

식품 향미 구분이 가능하도록 하기 위해 5개 업체별 배추김치와 총각김치, 김치 부재료 5종(멸치젓, 멸치액젓, 새우젓, 마늘, 생강)을 선택해 숙성정도에 따른 분석을 하였다. 시험은 전자코 분석과 관능평가로 진행하였으며, 시험결과 각 재료별로 숙성정도에 따른 향미성분패턴을 분석하여 라이브러리를 구축함으로써 10종이상의 식품 향미 구별이 가능한 Database를 구축하였다.

또한 데이터 전송을 위해 3GPP에 의해 IMT-2000의 표준기술로 제안된 WCDMA를 도입하였으며 WCDMA 단말기는 NTmore사의 NTWE-310장치를 사용하고, TCP/IP를 이용하여 서버로 데이터를 전송하였다. 측정된 데이터 전송률은 장치에 저장된 데이터와 웹서버 Database에 저장된 데이터의 수를 비교하여 확인하였으며 100%의 전송률을 나타내었다.

본 연구에서 시료의 향미 강도를 증가시키기 위한 전처리 농축장치를 개발하였으나 대부분의 가스센서에서 최대 출력치를 보여 초기 고안한 농축System에서 희석System으로 연구방향을 수정하였다. 김치 향미성분의 추출조건 최적화를 위해 시료의 사용량 및 4가지 전처리 용기를 가지고 성능평가를 진행하였다. 시험결과 김치 종류에 관계없이 주입량이 많은 4L Bottle과 100mL liquid bottle이 높은 감응도를 나타내었으며 다공성 소수막을 이용하는 1mL liquid bottle은 소량 주입으로 낮은 감응도를 보였다. 또한 GC/MS와 GC type 전자코를 이용한 김치 향미물질 분석결과 S-containing compounds와 aliphatic hydrocarbons compounds가 김치 품질평가를 위한 지표로 활용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

제 4절. 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정

시료 전처리 방법(SPME, Dynamic Headspace) 방법에 따른 전자코의 성능 분석을 실시하였다. SPME방법은 GC/MS를 이용하였으며 Dynamic Headspace 방법으로 전자코를 활용하였다. 시험은 배추김치와 총각김치로 나누어 실험하였다. 먼저 SPME 방식의 배추김치 분석결과 제조 직후에 비해 각 저장온도에 따른 적숙기에서 증가하는 경향을 보이는 화합물로는 4-Ethyl-5-methylthiazole, 4-Ethyl-5-methylthiazole, 3-amino-2-thioxo-4-Thiazolidinone, 3-(methylthio)-Propionic acid 등이 확인되었다. 절임배추에서 유래되는 glucosinolate 분해 산물인 Benzenepropanenitrile 및 allicin으로부터 생성되는 2-Vinyl-1,3-dithiane 화합물 또한 동정되었으며, Benzyl Alcohol, Phenylethyl Alcohol 등 Alcohol류는 숙성기간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 다른 주요 화합물들은 숙성기간이 경과함에 따라 함량은 다르게 나타났으나, 경향성은 확인되지 않았다. 총각김치 실험결과 대부분의 성분들은 저장기간동안 감소함을 확인할 수 있었으며, 1,3-Dithiane, Methylpropyl disulfide, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, 2-methyl-6-Hepten-1-ol, 3-Carene, .beta.-Phellandrene, (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene, Nonanal등의 물질들은 적숙기에서 가장 높은 함량을 보이다가 숙성기간에 따라 감소하는 경향이 확인되었다.

Dynamic Headspace 방법에 따른 품질 지표 선정을 위해 외산 고가형 전자코(GC, Sensor type)와 당사가 개발한 국내 보급형 전자코를 가지고 시험하였다. 먼저 외산 GC type 전자코 분석결과 숙성기간이 지남에 따라 향미성분의 차이를 명확하게 구분할 수 있었으며 품질 지표를 결정할 수 있는 주요물질은 연구내용에 자세히 나열하였다. Sensor type의 외산 전자코의 경우 악취전용센서로 구성되어 있어 김치시료에 대한 감도가 너무 낮아 측정이 불가능하다고 판단된다. 국내 보급형 전자코를 이용하여 휘발성 향미 성분 패턴 분석 결과 10, 20, 4℃에서 저장한 배추김치의 제1주성분 값의 기여율은 각각 98.807%, 99.809%, 99.085%로 저장기간에 따라 구분이 가능하며 고품질의 김치를 제조하기 위한 숙성적기를 판단할 수 있음을 확인하였다.

김치의 숙성 중 휘발성 향미성분 변화를 알아보기 위하여 배추김치에 대해 온도, 기간 조건별로 발효하여 향미성분의 동정하고 숙성기간에 따른 향미성분의 패턴변화를 분석하였다. 숙성이 진행됨에 따라 모든 저장온도에서 pH 는 감소하고 산도는 증가하는 경향을 보였으며, 저장온도가 높을수록 변화되는 속도가 빨랐다. 배추김치는 10℃ 에서 저장 6일, 20℃는 2일, 4℃는 2주째에 숙성 적기에 도달하였다. 배추김치의 환원당 함량은 숙성이 진행됨에 따라 20℃에서 30일간 저장했을 경우 최소 8.55±0.01 mg/mL까지 감소하였고, 환원당 함량의 감소가 급격히 일어난 시기와 산도가 급격히 증가되는 시기가 일치함을 확인하였다. 이러한 결과로 추론할 때 개발 대상 시스템이 pH와 산도에 대한 측정/분석이 가능해지면 이화학적 분석과 전자코 시스템의 상관성이 높아질 것으로 파악된다. 각 성분에 대하여 배추김치와 총각김치를 교차 비교해 보면 pH 와 산도 측정결과는 적숙기 전후의 변화가 확인되는 반면 염도 및 환원당의 경우에는 관계성을 찾기 어렵다. 따라서 배추김치 및 총각김치의 적숙기 판단을 할 수 있는 지표는 pH 와 산도 측정이 적합할 것으로 사료된다.

제 5절. 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화

김치공장 test-bed를 통하여 제조공정에 따른 품질관리 체계를 구축하였다. 김치의 향미성분은 제조과정에서 사용되는 재료, 소금뿐만 아니라 숙성단계인 발효에 의한 변화가 크기 때문에 양념제조 공정과 김치의 발효공정은 전자코 측정에 있어 매우 중요하다 할 수 있다. 이에 절임, 발효, 양념제조 공정별 실시간 측정이 가능한 전자코 System을 적용하여 웹페이지상에 제시함으로써 PCA와 패턴분석결과를 한눈에 확인하고 식품의 상태를 한눈에 알아 볼 수 있도록 품질관리 체계를 구축하였다.

제 5 장. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절. 목표달성도

본 연구는 김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정제어를 위한 전자코 시스템 개발에 관한 연구로서 가스 센서를 이용하여 김치 종류별 또는 재료별로 실시간 측정하여 김치 제조공정의 품질관리 시스템 구축을 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 향미 패턴 인식이 가능한 센서 어레이 모듈을 개발하여 김치 제조 공정 현장 적용이 용이한 국산 전자코 기술을 개발하고자 하였다. 주요 연구내용으로 향미 패턴 인식이 가능한 센서 어레이 모듈 개발, 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터 처리 알고리즘 구현, 현장 적용이 용이한 국산 전자코 개발, 김치 시료 전처리 방법의 최적화 및 품질 지표 선정, 현장 Test-bed를 통한 성능 검증 및 최적화를 수행하였다. 모든 연구내용은 연차별 계획에 의거하여 수행하였으며 연차마다 내용별 달성도를 점검하였다. 검토 결과에 따르면 연구에서 주요한 목적이었던 향미 패턴 해석이 가능한 Database 구축 및 데이터 처리 알고리즘 구현에서 처음 계획하였던 3종 이상의 실시간 향미 데이터 처리 알고리즘인 PCA, SQC, PLS 중 PCA를 제외한 나머지 알고리즘을 LDA와 향미 패턴 프로그램으로 대체하여 개발하였다.

가스 센서 어레이를 이용하여 전자코에 적용되는 알고리즘을 개발할 때 김치 및 식품에 알맞은 알고리즘으로 선정하여 진행하였고 이는 처음 목표로 하였던 3종이상의 결과치에 100% 가까이 달성하게 되었다. 또한 본 연구에서는 개발된 측정기술의 효용성을 높이기 위하여 개별 가스 센서를 테스트 할 수 있는 지그를 개발하였다. 이는 전자코에 장착하기 전에 개별 센서들의 정확도 향상에 매우 큰 효과를 나타내었고 이를 바탕으로 전기화학식 센서에 대해서는 공인성적서를 획득 할 수가 있었다. 완전한 실용화를 목적으로 지속적인 현장 성능 평가를 통한 개발 분석기의 성능을 개선하고 사용자 요구사항을 꾸준히 반영할 예정이며 개발한 프로그램은 기존 방식의 결과와 프로그램 사용 결과의 비교를 통하여 Database를 완전한 수준으로 보완할 예정이다.

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	달성도 (%)
1차년도	반응기 제작 컨셉	사용자 편의를 고려하기 위한 설계 회의 진행	100
	시스템 컨셉 도출	주관기관의 악취측정장치 개발 노하우를 접목한 최적반응 시스템 방안 도출	100
	김치의 이화학적 특성에 따른 향미 패턴 검증	이화학적 분석을 통한 실험적 자료 확보	100
	시료 전처리 및 측정에 대한 표준화 수립	사용자 편의를 확보하기 위한 최적 전처리 방안 마련	100
	개별 센서 성능평가 및 고신뢰/안정성 확보	표준가스를 통한 개별센서의 성능 평가	100
	LAB Test용 센서소자 성능평가 장치의 제작	시제품 개발 이전의 성능평가용 장치 제작	100
	센서출력신호 해석기술에 관한 선행기술 확보	주관기관의 선행 특허기술	100
	데이터 처리 알고리즘 개발	데이터 처리 분석 툴 및 측정결과의 가시화 작업	100
	김치 저장 기간에 따른 향미 성분의 변화	측정기기별(GC, 외산 전자코, 개발대상제품) 반응성 자료 확보	100
	전처리 방법에 따른 전자코의 성능 비교	전처리 방법에 대한 개발대상제품의 반응성 자료 확보	100
2차년도	통합형 센서 어레이 모듈의 조립 및 소프트웨어/펌웨어 탑재	측정이 가능한 상태의 측정장치 제작	100
	개별 센서모듈 개발 및 합체	10종이상의 센서 모듈이 탑재 가능한 외형의 조립	100
	하드웨어 성능평가	향미 성분에 대한 센서 측정 성능 평가	100
	데이터 처리 알고리즘 성능평가	개발된 소프트웨어를 대상으로 패턴/주성분 구분성능 평가	100
	최종 시스템 장비의 성능검증	Test-Bed 적용을 위한 H.W/S.W 성능평가.	100
	수요기업과의 긴밀한 협조를 통한 Test-Bed 구축	1개월 이상의 Test-Bed 운영	100
패널 훈련 및 품질관리 체계 구축	후각을 이용한 관능검사방법의 설정 및 측정시스템과의 상관성 평가.	100	

제 2절. 관련 분야의 기술 기여도

본 연구는 김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정제어를 위한 전자코 시스템 개발에 관한 내용으로 김치 분야 및 숙성과정을 거치는 식품의 제조분야에 핵심 기술이 널리 사용 가능할 것으로 기대된다. 현재 인력을 이용하여 공정 관리 및 품질 관리를 하고 있는 과정에서 실시간으로 자동화된 공정을 사용함으로써 인력 및 시간, 비용 등을 최소화 할 수 있어 관련 분야 경쟁력 제고에 큰 기여를 할 것이라 기대된다. 특히, 현재 국내에서 프랑스 등 해외 선진국에서 관련 기술을 수입하고 있는 환경에서 본 연구과제에 의해 개발된 기술이 관련 기술들에 대한 국산화에 크게 기여할 것으로 예상이 되며 향후 해외 수출을 통하여 국내 기술이 글로벌화되는 기여를 할 것이라 기대된다. 최근 식품에 대한 안전성 문제가 크게 대두되고 있는 상황에서 품질 관리를 보다 객관성을 높이고 표준화를 이루는 기술의 선진화에 기여할 것이다. 개발된 기술은 김치 뿐만 아니라 식품, 환경 분야 등 전자코를 이용한 가스 농도 측정이 필요한 분야로 적용을 확대시켜 업체의 개발 비용의 회수를 보다 용이하게 하여 사업화의 가능성도 높을 것으로 기대한다.

제 6 장. 연구개발 성과 및 성과활용 계획

본 연구에서 개발된 김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정제어를 위한 전자코 시스템은 주관기관이 상품화를 통한 제작 보급으로 김치 제조 과정에서의 공정관리를 위한 측정 시스템의 요소기술로 발전시키고자 하여, 구체적인 연구개발 성과활용 계획은 다음과 같다.

제 1절. 실용화·산업화 계획

1. 본 연구과제를 통하여 개발된 기술은 전문기관인 농림수산물기술기획평가원과 기술실시계약을 맺고 해당분야 적극적인 사업화를 이루어 널리 보급할 예정이다.
2. 가스 센서를 이용한 김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정제어를 위한 전자코 시스템 시작품을 개발하였으며, 이를 실용화 및 산업화에 응용할 수 있는 생산계획을 수립하였다.
3. 생산되는 전자코 시스템을 대량 생산하기에 앞서서 다양한 김치 제조 공정의 현장 실험을 통하여 개발 기술을 보완·완성하여 안정적인 기술로 발전시킬 예정이다.
4. 개발된 전자코 시스템을 실제 김치 제조 현장에서 활용하면서 문제점을 보완할 예정이다.
5. 주관기관인 (주)과학기술분석센타는 연구 과제 기간 동안 2건의 매출을 발생시켜 사업화 실적을 올렸으며 향후 적극적인 마케팅을 바탕으로 사업화 계획을 수립하여 보급할 예정이다.

항 목	세부 항목	성 과			
사업화 계획	사업화 소요기간(년)	1			
	소요예산(백만원)	100			
	예상 매출규모(백만원)	현재까지	3년이내	5년이내	
		70	1,000	3,000	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년이내	5년이내
		국내	10	80	90
		국외	-	10	30
	향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델 제품 개발계획	식품 제조 중 실시간 관능평가 및 공정제어를 위한 센서형 및 GC형 전자코 시스템 개발			
무역수지 개선효과	(단위 : 백만원)	현재	3년이내	5년이내	
	수입대체(내수)	100	1,000	3,000	
	수 출	-	500	2,000	

6. 개발 기술에 대한 추가적인 기술 개발과 사업화를 통한 생산능력의 확대를 위해 적극적인 고용 창출 계획을 수립하여 추가적인 고용효과 성과를 발생시킬 예정이다.

항 목	세부 항목	성 과		
		현재까지	3년이내	5년이내
고용효과	연구인력(명)	2	12	17
	생산인력(명)	3	15	35

7. 본 연구과제를 통해 개발된 기술을 통해 김치 산업에 투자되는 비용에 대한 절감 계획을 세워 비용 절감 효과를 일으킬 예정이다.

항 목	세부 항목	성 과		
		현재까지	3년이내	5년이내
비용절감 효과	총비용절감액 (백만원)	50	500	2,000

제 2절. 교육 · 지도 · 홍보 등 기술확산 계획

1. 2015년 상반기에 환경 관련 전시회 2곳에 참가하여 개발한 전자코 시스템을 홍보하고 향후 식품 관련 전시회에 적극적으로 참여하여 전자코 시스템 사용을 유도할 계획이다.



그림 6.1. 2015년 제주 전시회(좌)와 대전 전시회(우) 참가 실적

2. 본 과제를 통해 개발된 전자코 시스템을 홍보하기 위해 환경 관련 신문에 관련 광고와 기사를 투고를 진행하였으며 향후 언론 매체 등에 해당기술을 홍보하기 위한 계획을 수립할 예정이다.



그림 6.2. 신문 기사(좌)와 신문 광고(우)의 홍보 실적

3. 본 과제의 협동기관인 세계김치연구소에서 김치 관련 업체들을 대상으로 교육을 진행하였으며 개발한 전자코 시스템을 관련 산업체에 보급하여 적용성 검증을 통한 보완완성을 거쳐 최종적으로 김치 제조의 공정제어를 통한 관리 지침서로 활용할 예정이다.



그림 6.3. 김치 관련 업체 관계자 교육 지도 사진

제 3절. 특허, 논문 등 지식재산권과 학술성 확보계획

1. 2014년에 특허 출원한 농축 비오염 가스 공급용 전자코 전처리 기구 기술은 추후에 등록될 수 있도록 지속관리 할 계획이며 2015년 7월에 회귀적 회석 기반의 악취측정장치, 악취 측정 장치의 모니터링 시스템, 실시간 기준값을 가지는 악취 측정 시스템의 3개의 기술에 대해 특허 출원을 완료하여 기술의 완성도를 높였다. 출원된 특허에 관하여, 우선심사를 신청

함으로써 조기 등록할 수 있도록 할 계획이다.

관인생략
출원번호통지서

출원일자 2014.07.09
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(14P045)
 출원번호 10-2014-0086277 (접수번호 1-1-2014-0646869-08)
 출원인명칭 주식회사 과학기술분석센터(1-1998-103522-6)
 대리인성명 최규성(9-2008-000927-8)
 발명자성명 이억재 강창익 이기목 허현승
 발명의명칭 농축 비오염 가스 공급용 전자코 전처리 기구

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허-실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr/특허마당-PCT/마드리드>
 ※ 우선권 인정기간 : 특허-실용신안은 12개월, 상표-디자인은 6개월 이내
 ※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권 주장할 경우, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환가서(PTO/SB-39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
 ※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

관인생략
출원번호통지서

출원일자 2015.07.15
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(15P047)
 출원번호 10-2015-0100668 (접수번호 1-1-2015-0686921-46)
 출원인명칭 주식회사 과학기술분석센터(1-1998-103522-6)
 대리인성명 최규성(9-2008-000927-8)
 발명자성명 이억재 강창익 허현승
 발명의명칭 실시간 기준값을 가지는 악취 측정 시스템

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허-실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정하고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr/특허마당-PCT/마드리드>
 ※ 우선권 인정기간 : 특허-실용신안은 12개월, 상표-디자인은 6개월 이내
 ※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권 주장할 경우, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환가서(PTO/SB-39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
 ※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

관인생략
출원번호통지서

출원일자 2015.07.15
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(15P046)
 출원번호 10-2015-0100667 (접수번호 1-1-2015-0686915-72)
 출원인명칭 주식회사 과학기술분석센터(1-1998-103522-6)
 대리인성명 최규성(9-2008-000927-8)
 발명자성명 이억재 강창익 허현승
 발명의명칭 악취 측정 장치의 모니터링 시스템

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허-실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr/특허마당-PCT/마드리드>
 ※ 우선권 인정기간 : 특허-실용신안은 12개월, 상표-디자인은 6개월 이내
 ※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권 주장할 경우, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환가서(PTO/SB-39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
 ※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

관인생략
출원번호통지서

출원일자 2015.07.15
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(15P048)
 출원번호 10-2015-0100685 (접수번호 1-1-2015-0687006-63)
 출원인명칭 주식회사 과학기술분석센터(1-1998-103522-6)
 대리인성명 최규성(9-2008-000927-8)
 발명자성명 이억재 강창익 허현승
 발명의명칭 회귀적 회색 기반의 악취 측정 장치

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [출원인코드 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
 ※ 특허료(patent.go.kr) 접속 > 민원서비스대응로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허-실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정하고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr/특허마당-PCT/마드리드>
 ※ 우선권 인정기간 : 특허-실용신안은 12개월, 상표-디자인은 6개월 이내
 ※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권 주장할 경우, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환가서(PTO/SB-39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
 ※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

그림 6.4. 특허 출원 번호 통지서

2. 김치 제조 중에 전자코 기술 활용에 관한 논문 게재를 위한 심사단계에 있으며 총 4건의 학술대회 발표를 진행하였고 향후 현장 활용 기술을 바탕으로 논문 게재 1건을 추가 할 예정이다.

논문 : Analysis of volatile components on various storage conditions in Baechu and Chonggak Kimchi(심사중)

학회 :

- 김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정제어를 위한 전자코 시스템 개발(한국대기환경학회, 2015)
- Analysis of Flavor Patterns in Baechu and Chonggak Kimchi at Fermentation Periods by GC/FID-based Electronic Nose(한국식품과학회, 2015)
- Analysis of volatile components on various storage conditions in Baechu and Chonggak Kimchi(한국분석과학회, 2014)
- A Study on the Application of Sensor for Electronic Nose(한국식품과학회, 2014)

김치 제조 중 실시간 관능평가 및 공정 제어를 위한 전자코 시스템의 개발

알수진, 이가록, 강창익, 이은미, 이익재*
(한국과학기술분석센터)

연구개발 목적 및 필요성

- 최근 여성들의 사회진출과 주기 생활의 변화로 우리나라 대표 발효 식품인 김치가 공장에서 대량생산되고 있음
- 고품질의 김치를 제조하기 위해서는 깨끗한 환경을 유지할 필요가 있음
- 현재 김치의 품질관리 방법에는 pH, 산도, 관능검사 등이 있으나 품질 변화를 충분히 설명해 주고 있지 못하는 실정임
- 화학분석사의 기능을 가진 전자코의 김치 품질관리 적용가능 여부를 타진하고 일반인이 사용하기 편리한 제품을 만드자 함

연구 결과

전자코 현황상 테스트

Fig. 1. 새우탕 김치

Fig. 2. 마늘 김치

Fig. 3. 재물별 라이브리리 구축 실험

주요 연구 내용

김치의 품질관리를 위해 김치의 주재료인 것질, 마늘, 향기 성분용 측정기에 전자코의 반응성을 실험함

- 전자코 구성
 - 전자코는 반도체 가스센서 6종, 전기화학식 가스센서 3종, 광이온화 방식 가스센서 1종의 총 10종의 가스센서를 조합하여 구성함

종류	센서 코드	측정항목	측정범위
반도체식	M01	H ₂ , 에탄올, 이소부탄, CO, CH ₄	1-30ppm (H ₂ base)
	M02	알코올, 유기용제	50-5,000ppm
	M03	VOCs(총류연류)	1-100ppm
	M04	메탄, 프로판, 부탄	500-10,000ppm
	M05	NH ₃	30-300ppm
	M06	알코올, 유기용제	50-5,000ppm
전기 화학식	E01	NH ₃	0-100ppm
	E02	H ₂ S	0-50ppm
	E14	알코올	0-100ppm
광이온화	P01	VOCs (isobutylene base)	0-20ppm

- 시료의 준비
 - 실험에 사용된 시료는 각각 1g씩 사용함
- 시료의 전자코 측정
 - 전자코 측정을 위해 제작된 2L 유리병에 시료를 1g 넣고 30°C로 설정된 물탕 하부에 5분간 방치 후 측정함

Analysis of Flavor Patterns in Baechu and Chonggak Kimchi at Fermentation Periods by GC/FID-based Electronic Nose

Ye-Seul Hwang*, Won-Bo Shim†, Su-Ji Kim†, Jo-Min Hwang, Ji-Su Yang†, Ji-Lae Lee, Sung Hyeon Kim†
*World Institute of Kimchi, 86, Kimchi-ro, Namyangju, Gyeonggi, Republic of Korea
†Korea Food Research Institute, 107, Yusong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

ABSTRACT

This study was compared the flavor compounds and investigated the physico-chemical properties during Kimchi fermentation. Baechu and Chonggak Kimchi were fermented at 4°C for 3 months. Each sample of pH, acidity, salinity, reducing sugar were measured. Flavor pattern of the fermented Kimchi was obtained by electronic nose system with gas chromatograph/flame ionization detection (GC/FID). The Kimchi fermentation induced a gradual reduction in pH and an increase in acidity from 0.33% (initial) to 1.11% (3th month). The reducing sugar contents in Baechu and Chonggak Kimchi were slowly decreased as storage period passes. The salinity was not significantly affected by fermentation. Electronic nose analysis could differentiate the flavor profiles of Kimchi according to the fermentation periods, making different groups in the principal component analysis (PCA) plot.

RESULTS

Fig. 1. The pH and acidity (%) values of fermentation at 4°C. Sample types were Baechu Kimchi (A), Chonggak Kimchi (B).

Fig. 2. Content of reducing sugar according to sample type. Sample types were Baechu Kimchi (A), Chonggak Kimchi (B).

Fig. 3. Principal component analysis of their pattern of Kimchi using electronic nose. Sample types were Baechu Kimchi (A), Chonggak Kimchi (B).

MATERIALS & METHODS

Sample preparation

To analyze the composition change of the storage period, the samples were used as Baechu Kimchi and Chonggak Kimchi. Baechu Kimchi, chonggak kimchi were purchased from a local market. Edible portions of Kimchi, approximately 500 g were blended in a mixer including all leaves and stems and Kimchi juice. The resulting liquid was filtered with 4 layers of gauze and used as test liquid.

pH, acidity

The pH was measured with a pH meter (SCORION instruments, pH electrode blue line 12). The samples were blended in a commercial blender and filtered using gauze. Then 10 mL of Kimchi samples were diluted with 0.01 N or 0.1 N NaOH to pH 12 for titratable acidity. The titratable acidity was calculated on the basis of lactic acid.

Reducing sugar assay

Flavor pattern analysis by GC-type electronic nose

CONCLUSION

- This study was conducted to optimized of the pretreatment equipment and to investigated changes in Physico-chemical characterization during fermentation.
- The pH decreased significantly during fermentation, while total acidity was showed reverse tendency during fermentation. The salinity was decreased a little at the beginning of the fermentation and increased after fermentation. Also, reducing sugar content was decreased gradually during fermentation period.
- Flavor pattern of the fermented Kimchi was obtained by GC/FID-based electronic nose system. Volatile flavor compounds via electronic nose showed that the intensity of major flavor peaks was decreased during fermentation.
- Electronic nose analysis could differentiate the flavor profiles of Kimchi according to the fermentation periods, making 5 groups in the PCA plot. Therefore aging degree of Kimchi could be differentiated by flavor patterns analysed by electronic nose.

그림 6.5. 대기환경학회 포스터 발표(좌)와 한국식품과학회 포스터 발표(우)

PW-066

Analysis of volatile components on various storage conditions in *Bacchu* and *Chonggak Kimchi*

Ye-Seul Hwang¹, Jk Jae Lee², Sung Hyun Kim¹

¹ World Institute of Kimchi, 86, Kinsil-ro, Nam-gu, Oiwang, Republic of Korea
² Institute Lab Center, Suite No.212, Haeundae 8-gu, Dongseong-ro, Yeosu, Republic of Korea

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the changes of physico-chemical characteristics and volatile components of kimchi during storage periods. Commercial kimchi such as *Bacchu Kimchi* and *Chonggak Kimchi* were used in this study. Samples were fermented at 10 and 20°C for each 0 to 30 days. The volatile compounds were adsorbed in solid phase microextraction(SPME) fiber and analyzed by using a gas chromatograph-mass spectrometer(GC-MS). After fermentation, the pH has remarkably decreased from 5.8-6.7 to 3.4-4.1 and acidity has significantly increased. Also, the reducing sugar content shows the trend of decrease as storage period passes. As a result of flavor compound analysis, a total of 24 volatile flavor compounds, including 8 S-containing compounds, 1 terpenes, 2 acids, 3 miscellaneous compounds, 1 aliphatic hydrocarbons compounds were detected by using a GC-MS. The major volatile compound was sulfur-compound and these compounds were gradually reduced during fermentation.

MATERIALS & METHODS

◆ pH & Acidity

◆ Salinity & Reducing sugar assay

◆ Volatile components analysis by SPME (GC-MS)

RESULTS

Fig. 1. Time and acidity (%) value of various storage conditions, fermentation at 10°C and 20°C. Table 2. The salt concentration (%) of various storage conditions. Fermentation at 10°C and 20°C.

Fig. 2. The salt concentration (%) of various storage conditions. Fermentation at 10°C and 20°C.

Fig. 3. GC-MS chromatograms of the volatile components in kimchi. Sample types were *Bacchu Kimchi* (A), *Chonggak Kimchi* (B).

Table 3. Volatile compounds of kimchi from SPME analysis (GC-MS). Sample types were *Bacchu Kimchi* (A), *Chonggak Kimchi* (B).

CONCLUSION

In this study, we investigated changes in the contents of volatile during fermentation. The kimchi fermentation induced a gradual reduction in pH and increase in acidity from 5.8 to 3.7, 5.8 to 4.8, 2.0% to 2.8% (20th day). The acidity (%) was decreased a little at the beginning of the fermentation and increased after fermentation. However, very little difference was showed during the whole fermentation. Also, the reducing sugar values rapidly decreased after 4, 8, 8 day of storage at 10 °C, 20 °C, respectively. Using gas chromatography-mass spectrometry, this study examined the variety of volatile compounds contained in kimchi during fermentation, which resulted in the identification of 27 and 17 volatile compounds, respectively. The sulfur-containing compounds were detected as the major compounds, and terpenes, alcohols were detected as minor compounds.

P01-067

A Study on the Application of Sensor for Electronic Nose

Ye-Seul Hwang¹, Jk Jae Lee², Sung Hyun Kim¹

¹ World Institute of Kimchi, 86, Kinsil-ro, Nam-gu, Oiwang, Republic of Korea
² Institute Lab Center, Suite No.212, Haeundae 8-gu, Dongseong-ro, Yeosu, Republic of Korea

ABSTRACT

The study is to various sensor applications of *Bacchu* and *Chonggak Kimchi* by Sensor-type electronic nose. The major feature of this device is that it automatically corrects for differences in sensor sensitivity and small sensitivity due to flavor quality, which allows the intensity of any flavor quality to be determined at various sensor-readings. *Bacchu* and *Chonggak Kimchi* were fermented at 4°C for 3 months. These Analyze items of kimchi such as pH, acidity, salinity and reducing sugar were measured. Flavor pattern of the fermented kimchi was obtained by Sensor-type electronic nose system. Sensitivities of five semiconductor sensor were increased with increase of fermentation time but electrochemical and photoionization-type sensor were unreacted. So, we applied to sulfur-sensors and alcohol-sensors in sensor-type electronic nose confirmed good correlation between sensitivities and of the sensors. Sensor-type electronic nose analysis could differentiate the flavor profiles of kimchi according to the fermentation periods, making different groups in the principal component analysis (PCA) plot.

MATERIALS & METHODS

◆ Sample preparation

◆ pH, acidity and salinity

◆ Reducing sugar assay

◆ Flavor pattern analysis by Sensor-type electronic nose

RESULTS

Fig. 1. The pH and acidity (%) values of fermentation at 4°C. Sample types were *Bacchu Kimchi* (A), *Chonggak Kimchi* (B).

Table 2. The salt concentration (%) of sample type at 4°C during fermentation.

Fig. 2. Content of reducing sugar according to sample type. Sample types were *Bacchu Kimchi* (A), *Chonggak Kimchi* (B).

Fig. 3. Flavor pattern analysis of kimchi according to the pre-treatment equipment by Sensor-type electronic nose. Sample types were *Bacchu Kimchi* (A), *Chonggak Kimchi* (B). A: 4 L bottle, B: 100 mL bottle, C: 1 mL bottle, D: Air pack I, E: Air pack II.

CONCLUSION

◆ This study was conducted to optimized of the pretreatment equipment and to investigated changes in Physicochemical characterization during fermentation.

◆ The pH decreased significantly during fermentation, while total acidity was showed reverse tendency during fermentation. The salinity was decreased a little at the beginning of the fermentation and increased after fermentation. Also, reducing sugar content was decreased gradually during fermentation period.

◆ We was comparative analysis of twelve sensors. Semiconductor type sensors were confirmed the sensitivity according to the pre-treatment equipment, while electrochemical sensors were showing a low sensitivity.

◆ Comparing the pre-treatment devices, measurement of the liquid sample using 1 mL bottle was confirmed of the optimal pretreatment equipment.

그림 6.6. 한국분석과학회 포스터 발표(좌)와 한국식품과학회 포스터 발표(우)

제 4절. 연구개발결과의 성과 및 활용목표 대비 실적

1. 연구성과 목표

구분		특허		논문 및 학술회의		기타
		출원	등록	SCI	비SCI	
1차 년도	목표	2			1	
	달성	1			1 (투고 심사중)	
2차 년도	목표	2	2		1	
	달성	3	-		4	포스터 발표
계	목표	4	2		2	
	달성	4	조기등록추진		5	

2. 연구성과 활용

구분		기술실시(이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
활용건수	목표		1		1	4	
	달성		2		1	4(전시회 참가 포함)	

제 7 장. 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. GC나 GC/MS를 대체할 수 있는 전자코 분석기술
2. 가스센서 신호의 Fingerprint기술을 활용한 시료의 패턴분석기술
3. 가스센서 표면에서 일어나는 물리화학적 변화를 전기적 신호로 표현하는 기술
4. 가스센서를 이용한 향기성분 분석기술
5. 식품의 부패취등을 감지할 수 있는 전자코 개발기술
6. HPLC, GC, GC/MS 등의 고가 장비를 이용한 향미성분의 분석기술
7. 김치의 향성분 측정을 위한 SPME, Headspace등의 전처리 방법 및 분석기술

제 8 장. 연구시설·장비 현황

* 도입·개발한 연구시설·장비 현황 및 국가과학기술종합정보시스템 장비 등록번호를 기술

제 9 장. 참고문헌

1. Aishima, T. Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array. *J. Agric. Food Chem.* 39 : 752~756 (1991)
2. Anonymous . Metal oxide sensor . Alpha MOS SA.France (2001)
3. Arina Oana Antocea, Ioan Namolosanu, Rapid and Precise Discrimination of Wimes by Means of an Electronic Nose Based on Gas-chromatography. *Rev. Chim. (Bucharest)* 62. No. 6 (2011)
4. Bang BH, Seo JS, Jeong EJ, Effect of Semi-dry Red Pepper Powder on Quality of Kimchi. *Korean J. Food & Nutr.* Vol. 18. No. 2, 146-154 (2005)
5. Bartlett , P.N., Elliott , J .M. and Gardner , J .W. Electronic nose and their application in the food industry . *Food Technol.* 51: 44- 48 (1997)
6. Bartlett, P.N., Elliott, J.M. and Gardner, J.W. : Electronic nose and their application in the food industry. *Food Chemistry*, 51, 44~45 (1997)
7. Bazemore, R., Russell, R. and Sims, C. Comparison of fresh squeezed orange juice analysis by electronic nose, sensory taste panel and GC FID. The 3rd Olfaction and electronic nose Symposium, Miami, Florida (1996)
8. Cho JE, Yoo GY, Lee MA, Chung YB, Yang JH, Han ES, Seo HY, Characteristics of Lotus and Lance Asia bell as Ingredients of Kimchi. *J. Korean Soc Food Sci Nutr.* 41(8), 11
9. Choi SY, Lee MK, Choi KS, Koo YJ, Park WS, Changes of Fermentation Characteristics and Sensory Evaluation of Kimchi on Different Storage Temperature. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30(3): 644-649 (1998)
10. CODEX STANDARD FOR KIMCHI (CODEX STAN 223-2001)
11. David, C. L., Don, A. B., and Graham, A. B. Eltronic noses : prospects for applications in australian industry. *Proceedings of the second international conference on knowledge-based intelligent electronic systems*, 21- 23 : 126- 163 (1998)
12. Dijk, R.V. Quality control in the meat industry using gas sensor arrays. The 3rd Olfaction

and Electronic Nose Symposium, Miami, Florida (1996)

13. Elliott-Martin, R.J., Mottram, T.T., Gardner, J.W., Hobbs, P.J., Bartlett, P.N. Preliminary investigation of breath sampling as a monitor of health in dairy cattle. *J. Agric. Engng Res.* 67 : 267~275 (1997).
14. Gardner, J.W., Craven, M., Dow, C. and Hines, E.L. The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perceptron network. *Meas. Sci. Technol.* 9 : 120~127 (1998)
15. Ha JH, Analysis of Volatile Organic Compounds in Kimchi Absorbed in SPME by GC-AED and GC-MSD. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31(3), 543-545 (2002)
16. Hodgins, D. The Electronic Nose ; Sensor array - based instruments that emulate the human nose. pp. 331- 371. In : Techniques for Analyzing Food Aroma, Mar sili, R.(ed) Marcel Dekker Inc. New York, USA (1997)
17. Hong, H.K., Park, H.S., Yun, D.H., Shin, H.W., Kwon. C.H. and Lee, K.C. Technical trend of electronic nose system. *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers* 8 : 509~516 (1995).
18. Hwang IG, Kim HY, Hwang Y, Jeong HS Lee JS, Kim HY, Yoo SM, Changes in Quality Characteristics of Kimchi Added with the Fresh Red Pepper (*Capsicum Annum L.*). *Korean J. Food Cookery Sci.* 28(2), (2012)
19. Hwang IG, Kim HY, Hwang Y, Yoo SM, Jeong HS, Lee JS, Kim HY, 2011, Effect of Mashed Red Pepper on the Quality Characteristics of Kimchi. *J. Korean Soc Food Sci Nutr.*, 40(12): 1769-1775
20. Kim JH, Effect of Rosemary Leaf on Quality and Sensory Characteristics of Kimchi. *Korean J. Food & Nutr*, 16(4): 283-288 (2003)
21. Kim JY, Park EY, Kim YS, Characterization of volatile compounds in low-temperature and long-term fermented Baechu Kimchi. *Korean J. Food Culture* 21(3): 319~324 (2006)
22. Kim YS, Recent Technology for Food Control: Electronic Noses, *Bulletin of Food Technology.* Vol. 24. No. 2. pp. 255-264 (2011)
23. Lee HS, Cho B ,Chung C, Lee K, Jo C, Development of an electronic Nose System for Evaluation of Freshness of Pork. *J. of Biosystems Eng.* Vol. 34, No. 6, pp. 462-469 (2009)

24. Lee JW, Kim SM, Development of a Portable Electronic Nose System - System Applications - Journal of Agriculture & Life Sciences. Vol. 41(1) 69-74 (2010)
25. Lee MK, Rhee KK, Kim JK, Kim SM, Jeong JW, Jang DJ, A Survey of Research Papers on Korean Kimchi and R & D Trends. Korean J. Food Culture 22(1) : 104-114 (2007)
26. Lee YJ, Leo KT, Identification of Volatile Compound of 4 Grape Species by Storage Conditions. J. Korean Soc Food Sci Nutr. 36(7), 874-880 (2007)
27. Lee YS, Jeong EJ, Rho JO, Study on Sensory Properties and Volatile Flavor Compounds of Kimchi Added with Backyeoncho (*Opuntia ficus-indica* var. *saboten*) Extracts. J. East Asian Soc Dietary Life. 2(4) : 506-513 (2012)
28. Mario, Zannoni. Preliminary result of employ of an artificial nose for the evaluation of cheese. *Scienza e tecnica Lattiero-Casearia* 46, (5), 277~289 (1995)
29. Maul, F., Sargent, S. A., Sims, C. A., Baldwin, E. A., Balaban, M. O., and Huber, D. J. Storage temperature affects ripe tomato flavor and aroma, IFT 98 annual meeting abstract., USA (1998)
30. Metin, S., Korel, F. and Balaban, M.O. Quality evaluation of fresh mullet fillets stored under modified atmosphere at different temperatures Abstract 51A-18. presented at IFT annual meeting technical program, Dallas, USA (2000)
31. Neotronics Scientific Ltd. An introduction to electronic nose technology. Essex. UK (1996).
32. Noh BS, Analysis of Volatile Compounds using Electronic Nose and its Application in Food Industry. Korean J. Food Sci. Technol. Vol. 37. No. 6. pp. 1048-1064 (2005)
33. Noh JS, Kim HJ, Kwon MJ, Song YO, Seasonal Changes in Quality of Chonggak Kimchi Fermented at Different Temperatures. J Korean Soc Food Sci. Nutr, 38(6): 742-749 (2009)
34. Noh, B.S. and Ko, J.W. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. Food Eng. Progress, 1 : 103-106 (1997)
35. Rhim, J .W. Study on the moisture sorption characteristics of seasoned dried laver . J . Korean Soc. Food Nutr . 22: 476- 483 (1993)
36. Schaller , E., Bos set , J .O. and Escher , F . Electronic noses and their application to

- food. Lebensm. Wiss . Technol. 31: 305- 316 (1998)
37. Shin JA, Choi SW, Lee KT, Prediction of Kimchi Aging Using Electronic Nose System, Korean J. Food, Preserv. Vol. 12, No. 6. pp. 613-616 (2005)
38. Shin JA, Lee KT, The Identification of Blended Sesame Oils by Electronic Nose. Korean J. Food Sci. Technol. Vol. 35, No. 4. pp. 648-652 (2003)
39. Tomlinson, J.B., Ormrod, I.H. and Sharpe, F.R. Electronic aroma detection in the brewery. J. Am. Soc. Brew. Chem. 53 : 167~173 (1995).
40. Wide, P., Winqvist, F. and Driankov, D. An air-quality sensor system with fuzzy classification. Meas. Sci. Technol. 8 : 138~146 (1997)
41. Woo MJ, Choi JR, Kim MJ, Jang MS, Cho EJ, Song YO, Physicochemical Characteristics of Seafood-Added Kimchi during Fermentation and Its Sensory Properties. J. Korean Soc Food Sci Nutr. 41(12): 1771-1777 (2012)
42. Yang KH, Lee KJ, Kim MR, Analysis of Gel Powders Created from Different Acorn Crude Starches to Determine Country of Origin. J. Korean Soc Food Sci Nutr. 41(6), pp. 816-822 (2012)
43. Yang, Y.M., Noh, B.S. and Hong, H.K. Prediction of freshness for milk by the electronic nose. Food Eng. Progress, 3(1), 45~55 (1999)
44. Yoon MK, Kwon MJ, Lee SM, Kim JW, Cho MS, Lee JM, Kim YS, Characterization of Volatile Components according to Fermentation Periods in Gamdongchotmoo Kimchi. Korean J. Food Sci. Technol. Vol. 40, No. 5. pp. 497-502 (2008)
45. 스티븐 존슨, 유제성 율김, ‘무한상상 인터페이스’ , 현실문화연구, p.24 (2003)
46. 신정아 외2명, 전자코를 이용한 배추김치의 숙성도 예측, 한국식품저장유통학회지, 12(6), pp. 613~616 (2015)
47. 신정혜 외 4명, 마늘을 첨가한 배추김치의 숙성 중 품질 및 발효특성, 한국식품저장유통학회지, 19(4), pp. 539~546 (2012)
48. 일본 인간공학회 스크린디자인 연구회 편저, 이진호, 이남식 율김, ‘Graphic User Interface’ , 안그라픽스, p.12 (2003)

49. 조연수, MOS 전자코와 GC-SAW 전자코 시스템을 이용한 식품의 품질분석 비교, 서울여자대학교 대학원 식품.미생물공학과 석사학위논문 (2002).
50. 카이호 히로유키 외 공저, 박영목.이동연 옮김, ‘인터페이스란 무엇인가, p.37 (1998)

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.