GOVP1200510744

GA 0370-0258

최 종
연구보고서

전통음료 및 주류의 맛 평가시스템 개발

Development of Taste Evaluation System
for Traditional Beverages and Liquors

연 구 기 관
한국식품개발연구원

농 림 부

2016/05/30 14:52-운영지원과/허민지

자료출처 : 전통음료 및 주류의 맛 평가시스템 개발 / 농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “전통음료 및 주류의 맛 평가시스템 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003 년 8 월 13 일

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원
총괄연구책임자 : 김 남 수
세부연구책임자 : 김 남 수(제1세부)
세부연구책임자 : 조 용 진(제2세부)
연 구 원 : 김 상 숙
연 구 원 : 박 인 선
연 구 원 : 김 동 경
연 구 원 : 박 경 림

요 약 문

I. 제 목

전통음료 및 주류의 맛 평가시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 고분자막 센서 어레이를 사용하는 다채널 맛 평가시스템을 개발하여 전통음료 및 주류 등의 맛 평가에 적용하고 개발기술의 보급과 활용을 위한 워크샵을 개최하는데 그 연구목적이 있다.

식품원료나 가공제품의 맛은 지금까지 관능적 특성에 의하여 주로 평가되어 오고 있으며, 식품의 맛에 대한 관능평가는 맛의 주관적 판단기법에 해당하며 숙련된 패널의 경우 그 정확도가 매우 높아 식품산업에서의 품질관리 및 생산에 효율적으로 활용될 수 있고, 실제로 주류나 음료 등의 경우 숙련된 전문패널을 보유하는 것이 제품의 품질최적화를 이루는데 필수불가결한 요소로 작용하고 있다.

최근 맛의 객관적, 기기적 평가를 위한 전자혀 (electronic tongue, 맛 센서) 시스템이 미국, 일본 등지에서 개발되고 있으며, 이 때 적절한 막 물질의 선정에 의하여 사람이 맛에 대하여 일반적으로 느끼는 농도차 보다 훨씬 낮은 농도범위 (3~4% 이하)에서 맛을 감지할 수 있다고 보고되고 있다. 따라서, 식품의 맛을 객관적으로 측정할 수 있는 맛 평가시스템이 개발되면 기존의 관능검사와 병행하여 사용할 수 있고, 특히 최종제품의 맛 특성이 기호성 및 판매량에 미치는 영향이 높은 식품산업의 제 분야에서의 품질평가 및 관리에 향후 활용도가 매우 높을 것으로 예상되므로 본 연구개발의 필요성은 매우 큰 것으로 생각된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구개발에서는 맛 평가시스템 개발의 핵심사항인 센서부착용 감응성 고분자막 및 변환기 (transducer) 제조기술, 감응성 막이 부착된 단채널 및 다채널 맛 센서 제조기술, 맛 센서로부터 발생하는 신호의 증폭과 컴퓨터 접속기술 및 신호처리와 해석기술을 확립하여 그 결과산물로서 다채널 맛 평가시스템을 개발하였다. 아울러, 다양한 기본 및 복합 맛성분과 실제시료를 대상으로 하여 맛 pattern 분석과 맛 센서 신호에 대한 상관성 분석을 행하였다. 또한, 연구성과의 보급과 소개 및 산업적 활용의 기반을 제공하고자 시작품을 사용하여 국내의 식품산업과 관련된 대학, 연구기관 및 산업체의 연구인력들을 대상으로 실습을 겸한 전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 워크샵을 개최하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 맛 센서 시스템의 고분자막과 변환기 제조기술 확립 및 detector 구성과 시스템 신호의 비선형성 분석

맛 센서 시스템의 고분자막 (polymer membrane)을 고분자 지지체 (polymer matrix), 가소제 (plasticizer) 및 전기활성물질 (electroactive material)의 배합비율을 66 : 33 : 1 등으로 하고 tetrahydrofuran에 용해하여 칵테일 용액을 제조하였다. 이를 dip coating법이나 drop coating법에 의하여 전극의 감응부에 직접 형성하거나 casting법에 의하여 링타입의 틀에 붇고 용매를 휘발시켜 제조한 후 전극에 부착하여 사용하였다. 이 때, 고분자막의 반응특성을 좌우하는 전기활성물질로는 valinomycin, nonactin, oleylamine 등 14종을 사용하였다. 맛 센서 시스템의 변환기로는 침상 미세전극, 상용의 이온전극 및 수정진동자 전극을 사용하였고 detector로는 potentiostat와 수정결정 진동측정기 (quartz crystal analyzer)를 사용하였다. 전기활성물질이 다른 개별 고분자막 맛 센서의 감응특성을 단맛, 신맛, 짠맛, 쓴맛, 감칠맛의 대표물질로서 설탕, 구연산, 식염, caffeine, monosodium glutamate (MSG) 용액을 10^{-5}~10^{-1} M 혹은 10^{-6}~10^{-3} M이 되도록 조제하여 측정하고 상관관계값, 농도에 따른 센서반응의 변화방향, 범위 및 변화량으로서 표시하였다. 맛 센서 신호의 비선형성을 전기화학적 전위와 농도와의 관계식을 이용하여 각각의 기본 맛에 대하여 맛 센서의 신호 자체나 신호의 자연로그값 기준으로 해석하여

선형성을 보이는 전극 10종을 선정하였다.

2. Bench-scale 맛 평가시스템을 이용한 모델 맛성분 분석 및 신호의 상관성 분석과 맛 인식 신호처리 시스템 구성

1차년도의 맛 센서 전극 중 고형상 침상 미세전극을 사용하여 bench-scale 맛 평가 시스템을 구성하였다. 기본 맛물질로서 설탕, 구연산, 식염, caffeine, MSG의 감응을 위한 고분자막을 비선형성 분석 등을 통하여 각각 2~3종 선정하고 기본 맛성분 10^{-2} M에 다른 맛성분을 저농도 (10^{-4} M) 및 고농도 (10^{-2} M)로 혼합하여 복합 맛 모델용액을 제조하고 이들에 대한 고분자막의 감응특성을 분석한 결과, valinomycin막의 경우 설탕, MSG, caffeine 등이 혼합된 맛 용액에서도 식염에 대한 감응성이 우수하였고, 구연산에 대해서도 선택적 감지가 가능한 고분자막을 확인하였으나 설탕의 경우는 기본 맛 자체의 전위값의 변화가 매우 작아 단맛의 선택적 감지는 쉽지 않은 것으로 관측되었다. 개별 고분자막의 다섯가지 복합 맛에 대한 감응성을 한가지 기본 맛의 농도를 변화시키고 나머지 네가지 맛을 10^{-4} M의 동일농도로 첨가한 모델용액에 대하여 분석하였다. 그 결과, 복합 맛과 기본 맛과의 감응성 차이가 비교적 크지 않아 기본 맛에 대한 선택성이 있는 고분자막은 valinomycin막 등이었다. 맛 인식 신호처리 시스템을 구성하기 위하여 입력 임피던스가 매우 높은 OP 앰프로 증폭회로를 구성하여 막 전위 증폭기를 개발하였고 증폭된 신호를 컴퓨터에 저장하기 위한 다채널 A/D converter로 National Instruments사의 SCXI 시리즈를 사용하였으며 A/D converter 제어 소프트웨어를 LabView를 이용하여 개발하였다. Valinomycin막을 침상 미세전극에 dip coating하여 제조한 맛 센서로 계측시스템의 성능을 평가하였을 때 데이터 수가 1000개까지 증가함에 따라 S/N비도 크게 증가하였고 이에 따라 표준편차가 현저하게 감소하였다.

3. 다채널 맛 평가시스템을 이용한 시료분석과 결과해석 및 일체화된 시작품 제작과 워크샵 개최

맛 인식 신호처리 시스템에 대한 개발결과를 토대로 다채널 맛 평가시스템을 구성하고 식품에 존재하는 전해질 물질 등에 서로 다른 패턴으로 반응하는 8종의 개별 감응소자를 하나로 묶어 비선택성 맛 센서 어레이 (non-selective taste sensor array)를 구성

하였다. 또한, 고분자막 센서 어레이의 발생신호에 나타날 수 있는 다중공선성 (multi-colinearity)을 제거하기 위하여 각 채널의 신호를 주성분 (principal component)으로 전환하여 판별분석 등을 할 수 있도록 알고리즘을 설계하였다. 먼저, 센서 어레이 개별 감응소자의 감응특성을 표준 맛성분 농도에 따라 측정한 후 전통음료 및 주류로서 과실음료, 이온음료, 녹차음료 및 소주, 과실주, 막걸리 43종을 30%로 희석한 분석용 시료를 반응 cell에 주입하여 얻은 센서신호를 주성분 공간상에 맵핑한 결과 공간상에서의 판별이 가능한 것으로 나타났다. 한편, 맛 평가시스템을 김치 숙성 모니터링에 적용하였을 때 제2 주성분과 적정산도간에는 숙성기간 중 밀접한 상관관계가 관찰되어 김치의 저온숙성과정의 제어에 활용할 수 있을 것으로 여겨지며, 시판 간장을 시료로 하였을 때에도 주성분 공간상에서 잘 구분되는 경향을 얻었고 간장시료에 대한 관능검사 결과와 제1 주성분 사이의 상관성이 관찰되었다. 맛 평가시스템의 센서 어레이에 고분자막을 장착하는 과정은 고도의 숙련성을 요하는 작업이므로 PVC를 사용하여 자체 제작한 4 채널 혹은 8 채널 마이크로 센서 어레이에 고분자막을 *in-situ* 형성하는 방법을 개발하여 센서 어레이 제조과정을 크게 개선하였으며, 맛 인식 신호처리 시스템을 하나의 단위내에 일체화시켜 맛 평가시스템 시작품을 제작하고 이를 활용하여 “전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 워크샵”을 개최하여 참가자들로부터 좋은 평가를 얻었다.

4. 활용에 대한 건의

본 연구개발의 결과, 학술지 게재, 학회발표, 산업재산권 출원, 교재발간, 워크샵 등 총 11건의 계량적 활용실적을 얻었으며 향후 3년내에도 개발기술의 보급과 활용을 위한 계량적 연구실적의 제고를 위하여 노력할 예정이다. 아울러, 본 연구개발의 내용 및 질적 수준이 우수한 것으로 판단되므로 관련 연구기관 및 산업체에서 요구가 있을 경우 기술전수하여 활용을 추진할 수 있을 것이다.

SUMMARY

I. Title

Development of Taste Evaluation System for Traditional Beverages and Liquors

II. Objective and Significance

The aim of this study is to develop a taste evaluation system which can be applied to various foods including traditional beverages and liquors and to hold a workshop having the purpose of disseminating the developed technique and device.

Sensory evaluation which is routinely used for taste evaluation of foods and food-stuffs is a subjective method and is effective in quality control and production in the food industry. Especially, in the beverage and liquor sector, the maintenance of well trained panel is indispensable for the optimization of the final products.

Recently, electronic tongue as a way of an objective and instrumental evaluation of food taste has been developed in Japan and USA. It has been reported that electronic tongue can sense taste below the concentration range which human can normally perceive when appropriate membrane materials are used. Hence, it is expected that a taste evaluation system can be efficiently used with sensory evaluation in parallel for the quality control and management in the food industry.

III. Contents and Scope

In this study, the preparation methods for polymer membranes and transducers, and single- and multi-channel taste sensors with attached polymer membranes were developed. The techniques for signal amplification and processing, computer inter-

facing and data interpretation were also developed, resulting in the preparation of various taste sensors and a multi-channel prototype taste evaluation system. Also, various concentration combinations of basic and compound tastes were analyzed with the developed systems, followed by the taste evaluation of the real samples. To disseminate the research output of the current study, a workshop on the discriminant analysis of food by electronic tongue was held with research personnels in the universities, food industry and institutions.

IV. Results and Opinion for Future Use

1. Establishment of the preparation methods for polymer membranes and transducers, set-up of detectors and non-linearity analysis for the sensor signals

The cocktail solutions for polymer membranes of taste sensors were prepared by mixing polymer matrix, plasticizer and electroactive material in the ratio of 66 : 33 : 1 *et al.* and dissolving the resulting mixture in tetrahydrofuran. The polymer membranes were formed over the sensitive area of the electrodes by a dip coating and drop coating of the cocktail solutions. Alternatively, the membranes were separately prepared by a casting procedure and a small piece of each membrane was attached to the electrode. In this case, 14 electroactive materials such as valinomycin, nonactin and oleylamine mainly determined the properties of the polymer membranes. Solid-state needle-type microelectrodes, commercial ionic electrodes and quartz crystal microbalance electrodes were used as the transducers, and a potentiostat and quartz crystal analyzers were used as the detectors. The individual taste sensors differing in electroactive material were measured for the responses to various concentrations (10^{-5}~10^{-1} M or 10^{-6}~10^{-3} M) of sugar, citric acid, NaCl, caffeine and monosodium glutamate. Based on these data, correlation of sensor responses, direction of concentration-dependency, and scope and amount of response changes were made. Also, non-linearity of the taste sensors against 5 basic tastes was

interpreted for sensor output itself and in natural log scale, resulting in the selection of 10 polymer membranes showing linearity to the above basic tastes.

2. Preparation of a bench-scale taste evaluation system, analysis on the model taste substances and construction of a taste-recognizing signal processing system

The bench-scale taste evaluation system was prepared using the solid-state needle-type microelectrode. The polymer membranes responsive to the individual basic tastes were used for the analysis of the compound taste solutions which were prapared by mixing a basic taste in 10^{-2} M with another basic taste in 10^{-4} and 10^{-2} M, which showed selective responses according to electroactive materials and taste substances. The individual polymer membranes were also determined for the responses to the compound taste solutions prapared by mixing a basic taste at various concentrations with four other basic tastes in 10^{-4} M, which identified several selective membranes such as valinomycin membrane. To develop a taste-recognizing signal processing system, a membrane potential amplifier was developed making use of an OP amp with high input impedance. As a multi-channel A/D converter to save the amplified signals to a computer, SCXI series of the National Instruments Co. were used, followed by the development of an A/D converter control software with LabView. The complete signal processing system prepared was evaluated for its performance in 0.1 M KCl with the solid-state taste sensor having the dip-coated valinomycin membrane. The S/N ratio increased conspicuously over the data number of 1000, with the accompanied reduction in standard deviation.

3. Real sample measurements and interpretation of the analytical results, and preparation of the prototype sensor and presentation at the workshop

Based on the taste-recognizing signal processing system, the multi-channel taste evaluation system was constructed with a non-selective taste sensor array consisted

of 8 taste sensors showing characteristic responses to food components such as electrolytes. To remove possible multi-colinearity in the signals of the sensor array, an algorithm was designed to convert the signal of each channel to principal components. The individual taste sensors of the array were analyzed for their responses to various concentrations of the standard taste substances. When 43 species of fruit beverages, ionic drinks, green tea, *soju*, fruit liquors and *macgulri* as the traditional beverages and liquors were measured for their responses with the taste evaluation system and the resulting data were mapped at the principal component space, the discrimination according to the types of beverage and liquor was possible. When the system was applied to *kimchi* fermentation monitoring, a close relationship was found between the values of titratable acidity and second principal component. Soy sauces were also well discriminated by the principal component analysis on the obtained results and a high correlation was found between the values of sensory evaluation and first principal component. As an improved sensor array, the taste sensor *in-situ* micro-array was developed. The preparation of the prototype taste evaluation system was done and the workshop on the discriminant analysis of food by electronic tongue was held using the prototype taste sensor, resulting in a good evaluation by the research personnels in the universities, food industry and institutions who participated in the workshop.

4. Opinion for future use

Currently, we have 11 quantitative achievement including paper, presentation at scientific meetings, application to patentship, publication of the workshop book and presentation at the workshop. In the future, we will persue this activity further to disseminate our research output. As the contents and quality of the research output seem to be good, they might be exploited through the technical transfer when required by relevant institutions, companies, etc.

CONTENTS

Chapter 1 Synopsis

Paragraph 1 Objective and scope

Paragraph 2 Significance

Chapter 2 State of Art

Chapter 3 Contents and Results

Paragraph 1 Establishment of the preparation methods for polymer membranes and transducers, set-up of detectors and non-linearity analysis for the sensor signals

1. Materials and methods
2. Results and discussion

Paragraph 2 Preparation of a bench-scale taste evaluation system, analysis on the model taste substances and construction of a taste-recognizing signal processing system

1. Materials and methods
2. Results and discussion

Paragraph 3 Real sample measurements and interpretation of the analytical results, and preparation of the prototype sensor and presentation at the workshop

1. Materials and methods
2. Results and discussion

Chapter 4 Achievement and Contribution

Paragraph 1 Achievement

Paragraph 2 Contribution

Chapter 5 Plan for Use
Paragraph 1 Current use
Paragraph 2 Future plan

Chapter 6 Foreign Scientific Information Acquired

Chapter 7 References

목 차

제 출 문

요 약 문

SUMMARY

CONTENTS

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요
제 1절 연구개발의 목적 및 범위
제 2절 연구개발의 필요성

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과
제 1절 맛 센서 시스템의 고분자막과 변환기 제조기술 확립 및 detector 구성과 시스템 신호의 비선형성 분석
1. 재료 및 방법
2. 결과 및 고찰
제 2절 Bench-scale 맛 평가시스템을 이용한 모델 맛성분 분석 및 신호의 상관성 분석과 맛 인식 신호처리 시스템 구성
1. 재료 및 방법
2. 결과 및 고찰
제 3절 다채널 맛 평가시스템을 이용한 시료분석과 결과해석 및 일체화된 시작품 제작과 워크샵 개최
1. 재료 및 방법
2. 결과 및 고찰

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도
제 1절 연구개발목표의 달성도
제 2절 관련분야에의 기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획
제 1절 기존 활용실적
제 2절 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적 및 범위

본 연구개발의 목적은 식품의 맛의 주관적 평가방법인 관능검사를 보완할 수 있는 객관적인 맛 평가를 위한 방법의 하나로서 맛 평가시스템을 개발하여 전통음료 및 주류를 포함하는 다양한 식품의 맛 평가에 적용하고 개발기술의 보급과 활용을 위한 워크샵을 개최하는 것이다. 이러한 목표달성을 위하여 다음과 같이 연구를 수행하였다.

1. 제1세부과제 : 맛 평가시스템 개발과 식품응용

- 고분자막의 조성과 배합비율 결정 및 지질막 casting법과 전극체 제조기술 확립
- 고분자막 신호검출을 위한 detector 구성과 전극상으로의 막 장착기법 확립
- Bench-scale 맛 평가시스템 구성 및 기본 및 복합 맛성분에 대한 분석
- 실제시료의 맛 pattern 분석과 맛 평가시스템 측정결과와 관능평가 등과의 비교
- 센서 어레이 개선, 다채널 맛 평가시스템 시작품 제작 및 개발기술의 보급과 활용을 위한 워크샵 개최

2. 제2세부과제 : 맛 평가시스템의 신호처리와 해석

- 맛 평가시스템의 신호에 대한 비선형성 분석
- *Off-line*형 맛 인식 신호처리 시스템 구성, 컴퓨터 접속시스템 구성 및 맛 인식 software 작성
- 맛성분의 종류와 신호의 상관성 분석과 시료 종류별 맛 센서 신호의 분석
- 맛 인식 알고리즘 설계, 신호처리 시스템의 현장적응성 분석 및 제1세부과제와 함께 워크샵 개최

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

국내 식품산업은 연간 약 30조원 규모의 외형에 이르도록 비약적인 발전을 거듭해오고 있으며 원료의 생산 및 운송, 식품가공과 유통의 1차 및 3차산업의 요소를 지니고 있어 기술적으로나 사회적으로 파급효과가 매우 큰 특성을 지니고 있다. 이러한 식품산업에 있어 센서기술을 적용할 수 있는 분야로 식품성분 및 품질지표 (선도 등)의 신속측정, 발효공정의 계측·제어, 항균제와 같은 화학적 위해요소와 식중독균 등의 신속검출 및 정밀분석, 전통음료와 주류 및 발효식품의 맛, 냄새에 대한 기기적 판별 및 정량측정을 들 수 있다. 현재, 국내에서도 식품의 품질평가 및 관리에 센서기술을 적용하는 연구가 추진되고 있고 그 가시적 연구성과가 국내외 학술지 등에 발표되고 있으나, 식품산업에 중요한 인체감각인 미각을 객관적, 정량적으로 평가할 수 있는 센서기술 개발에 관한 연구는 거의 전무하였으므로 관련 연구개발이 시급히 요구되고 있다.

미국, 일본 등 기술선진국에서 현재 연구되고 있는 전자혀 (electronic tongue, 미각센서) 시스템의 일종인 맛 평가시스템 개발에 필요한 사항인 센서부착용 고분자막 (지질막 등) 생산기술, 변환기 (transducer) 제조기술, 고분자막 부착 및 센서 제조, 센서의 성능최적화, detector 제조 및 장치화, 센서신호에 대한 해석, 컴퓨터접속 및 제어와 관련된 기반기술이 비교적 잘 정립되어 있고 또 우리나라의 과학발전 수준을 고려해 볼 때 3~4년 정도 집중연구 시 연구개발의 가시적 성과가 기대되고 있다. 또한, 외국에서 개발되었거나 개발 중인 관련 시스템도 여전히 개선의 여지가 있고 지질막 및 센서 제조기술 등의 핵심사항은 특허권의 형태로 보호하거나 비공개화하여 외부에 잘 노출시키지 않고 있으므로 외국기술의 활용에는 한계가 있어 국내에서의 독자적인 연구개발의 필요성은 매우 높은 것으로 생각된다.

본 연구팀은 식품산업에 활용가능성이 큰 바이오센서 시스템 개발에 관련된 연구를 그간 수행하여 오면서 맛 평가시스템 개발에 필요한 기반기술을 충실하게 축적하여 왔다. 이를 토대로 중요한 인체감각인 미각에 대한 객관적, 기기적 측정기술을 개발하고자 하였다. 본 연구결과의 기술 및 장치는 식품산업체의 연구실 및 현장, 대학과 연구기관, 농축협 등 농업인 단체에서 기존의 관능검사와 병행하여 유용하게 활용할 수 있을 것으로 여겨진다.

2. 경제・산업적 측면

최근 들어 식품산업의 범위를 공급된 원료를 가공하여 제품을 제조하는 좁은 의미에서 식품원료의 생산, 운송, 가공 및 유통의 제 요소를 망라하는 개념으로 해석하는 것이 일반적인 추세이다. 이는 생산 및 운송 중의 감모율을 최소화하여 농업인을 보호하고 아울러 식품가공의 원료와 제품의 안전성을 확보하여 소비자의 권익을 보호하려는 사회적 필요성에서 발생한 필연적 결과이다. 이와 더불어 21세기에는 생리활성과 기능성을 보유한 첨단 식품소재의 출현, 각종 식품공정의 혁신 등에 의하여 식품산업도 점차로 고부가가치 산업화할 것으로 예상된다. 이와같은 식품산업의 주변환경 변화에 대응하여 본 연구에서 추진하고자 하는 바와 같이 맛의 객관적 측정을 위한 기반기술을 확립하는 것의 경제・산업적 부가가치 증대효과는 여러 측면에서 매우 높을 것으로 여겨진다.

식품원료나 생산공정 중 혹은 가공제품의 맛은 지금까지 관능적 특성에 의하여 주로 평가되어 오고 있다. 식품의 맛에 대한 관능평가는 맛의 주관적 판단기법에 해당하며 숙련된 패널의 경우 그 정확도가 매우 높아 효율적으로 활용될 수 있으며, 실제로 주류나 음료의 경우는 특히 숙련된 전문패널을 보유하는 것이 제품의 품질 최적화를 이루는데 필수불가결한 요소로 작용하고 있다. 그러나, 국내식품산업의 규모와 연구개발전략을 고려해 볼 때 관능검사를 위한 전문패널을 유지하는 업체는 그리 많지 않고 또 관능검사를 효율적으로 수행하기 위해서는 일정한 시설이 필요하므로 경제적 부담이 적지않게 작용한다. 최근 맛의 기기적, 객관적 평가를 위한 전자혀 시스템이 미국, 일본 등지에서 개발되고 있으며, 이 때 적절한 고분자막을 선택하면 사람이 맛에 대하여 일반적으로 느끼는 농도차인 20%보다 훨씬 낮은 농도범위에서 맛을 감지할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서, 식품의 맛을 객관적으로 측정할 수 있는 센서 시스템이 개발되면 기존의 관능검사와 병행하여 사용할 수 있고 센서화된 맛 감지시스템을 식품 제조공정에 적용할 수 있으면 기타 공정변수 (온도, pH, 산소농도 등)와 함께 생산 중인 제품에 대한 맛의 계측 및 제어도 가능해지리라고 여겨진다.

본 연구결과의 기술과 장치는 21세기 식품산업의 부가가치 극대화를 위한 핵심기반기술의 성격을 지니므로 이의 성공적 추진을 통하여 국내 식품산업의 국제경쟁력 강화가 기대되고 또한 본 시스템은 음료 및 주류산업 이외의 식품산업에도 적용가능하므로 그 경제・산업적 필요성은 매우 높은 것으로 생각된다.

3. 사회・문화적 측면

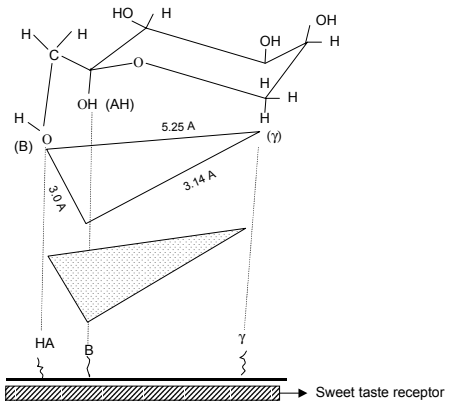
고도경제성장에 따른 소득증가에 따라 맛이 뛰어난 양질의 가공식품 개발과 보급이 국민의 주된 관심사 중의 하나가 되고 있다. 또한, UR에 따른 외국산 식품 및 식품원료의 수입량 증가에 대응하여 국내 식품산업의 국제경쟁력을 제고하기 위해서 국내에서 제조되는 전통가공식품 등의 품질향상을 도모하여야 할 사회적 필요성이 제기되고 있으며 이의 성공적 추진을 통하여 국내산 농산물이 많이 사용되게 되면 농업인의 소득증대 및 보호를 행할 수 있고 소비자의 권익향상을 도모할 수 있을 것으로 여겨진다.

따라서, 식품산업에 적용 시 식품의 품질에 대한 객관적이고 효율적인 관리가 가능한 계측시스템의 개발이 필요하며, 본 연구에서 확립하고자 하는 고분자막을 이용한 맛 평가시스템은 이러한 사회적 필요성을 충족시켜 줄 수 있을 것으로 기대되고 21세기 식품산업에 필수적인 기반기술 중의 하나로서 활용가능할 것으로 여겨진다. 또한, 미각의 객관적 측정을 위한 맛 평가시스템의 개발 및 그 적용을 통하여 식품 맛의 객관화와 기기적 측정이 가능해지면, 인체 혀 세포막의 맛 감지 receptor에 대한 분자구조 연구가 촉진되는 등 파급효과가 클 것이며 또 이로부터 얻어지는 정보는 맛 평가시스템의 개량에 재활용되어 보다 정교한 장치 개발이 가능해질 수도 있을 것이다. 아울러, 본 연구개발의 결과는 후각, 촉각 등 다른 인체감각의 객관화 연구에도 응용될 수 있어 그 사회・문화적 파급효과는 매우 크다고 하겠다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

미각을 측정하는 맛 평가시스템은 식품산업에 있어서 최종제품 혹은 생산공정 중의 제품의 맛을 측정하는데 있어 관능검사를 보완하거나 대체하는 수단으로 활용가치가 높을 것으로 예상된다. 현재까지 연구결과 제한적이기는 하지만 혀 세포막 receptor의 분자구조를 모방한 막물질을 coating한 맛 센서는 식품의 맛을 객관적으로 재현성있게 측정하는데 있어 우수성을 지닌다는 사실이 점차로 입증되고 있다. 이에 맛 센서와 관련된 국내외 기술개발 현황을 간략히 서술하고자 한다.

사람이 인식하는 4대 맛성분인 단맛 (sweet taste), 짠맛 (salty taste), 쓴맛 (bitter taste), 신맛 (sour taste)은 혀 세포막의 맛수용기 (taste receptor)와 이들 맛성분과의 반응 pattern에 의하여 인지되며 이를 유지하는 화학적 결합력은 수소결합 (hydrogen bonding), 정전기적 결합력 (electrostatic interaction), 친유성 결합력 (lipophilic interaction) 등이라고 보고되고 있다. 아울러 맛 수용기와 맛성분간의 결합의 방향성도 중요하여 신맛은 수소이온과 맛 수용기간의 비대칭성반응 (asymmetrical interaction)에 의해 나타나는 반면 짠맛은 Na^{+}이온과 Cl^{-}이온간의 대칭적인 정전기적 결합력 (symmetrical electrostatic interaction)에 의하여 나타난다고 하며 (Birch 등, 1993; Shallenberger, 1993; 1996), 쓴맛의 경우 steric distance가 중요한 인자로 작용한다고 보고되고 있다 (Ishibashi 등, 1988). 아울러, 맛의 인식과정을 체계적으로 설명하기 위한 여러 가지 이론이 제시되고 있고 특히 단맛의 경우, 그 인식과정을 설명하기 위한 개념들이 AH-B 혹은 AH-B-γ 개념으로 제시되고 있다 (Lindsay, 1985; Shallenberger, 1993; 1996; Tinti 등, 1982).



A proposed mechanism of sweet taste perception.

혀 세포막 맛 수용기의 구조와 맛의 발현기구에 대해서는 앞으로도 많은 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각되지만, 혀 세포막의 주성분은 인지질을 포함하는 지질성분과 단백질이므로 (Van der Wel, 1993), 이들과 맛성분이 반응할 때 발생하는 신호를 산소전극과 같은 probe에 의하여 측정할 수 있고 그 신호를 적절하게 해석할 수 있다면 맛성분의 기기적인 측정도 가능하다. 맛 센서는 이와 같은 관점하에서 연구되어 왔으며 (Gaonkar, 1995), 여기에 기존의 연구결과를 간략히 소개하고자 한다.

Iiyama 등 (1992)은 octadecyl mercaptan 지방 단분자막을 gold 전극위에 chemisorption에 의하여 형성한 후 quinone, caffeine 등 맛성분에 대한 cyclic voltammogram 특성을 비교할 때 peak current의 강도와 위치가 맛성분에 따라 다르게 나타난다고 보고하였으며, Hayashi 등 (1990)은 화학조성이 다른 여러 종류의 지질막을 multi-channel 은전극에 장착하고 식염, 설탕, monosodium glutamate와 같은 기본 맛성분이 보여주는 impedance의 차이를 증폭한 후 컴퓨터에 입력가능한 전위 신호로 변환하고 지질막의 종류에 따른 전위 pattern을 분석하여 multi-channel 맛 센서가 맛의 종류에 따라 다른 pattern으로 반응하여 실험에 사용된 맛성분을 효율적으로 구분할 수 있으며 반복측정시의 재현성도 우수하다고 보고하였다. Oohira와 Toko (1996)는 맛 센서에 coating한 지질막의 조성을 달리 하였을 때 식염과 quinine과 같은 맛성분에 따라 발생하는 전기적 특성을 이론적으로 설명하였으며, Toko 등 (1997)은 지질에 polyvinyl alcohol과 di-*n*-octylphenylphosphonate를 polymer와 가소제로 첨가하여 지질/polymer막을 제조한 후 이를 Ag/AgCl 전극에 coating하고 지질/polymer막이 입혀진 전극을 맛 용액에 침지하였을 때의 membrane impedance를 맛 용액의 종류 및 농도, 지질/polymer막의 종류에 따라 구분하여 진동반응분석기로 측정하였다. Akiyama 등 (1996)은 합성인지질인 L-α-phosphatidylcholine dipalmitoyl을 Langmuir-Blodgett (LB) 막으로 제조한 후 이를 금전극 표면위에 수평압착법에 의하여 고정시켜 제조한 맛 센서로 alkaloid, alkaline earth metal salt, picric acid, L-tryptophane과 같은 쓴맛 등 기본 맛성분에 대하여 impedance 변화를 측정한 결과, 대개의 쓴맛 성분이 phospholipid LB membrane의 저항성을 증가시킨다는 사실을 확인하고 쓴맛의 발현은 막 저항성의 증가와 밀접한 관계가 있다고 추론하였으며, Toko와 Fukusaka (1997)는 맛 센서를 사용하여 아미노산에 대한 맛과 소수성과의 상호관계를 조사한 결과, 센서 신호와 소수성간에는 높은 상관관계가 있다고 보고하였다. 일본의 경우 이러한 맛 센서 시스템을 사용하여 커피, 일본청주, 광천수, 맥주, 밀크 등에 대한 정성적 혹은 정량적 맛 평가를 주성분 분석 (principal component

analysis) 등의 통계기법과 컴퓨터 algorithm 처리에 의하여 행한 연구들이 보고되고 있으며 (Arikawa 등, 1995; Fukunaga 등, 1996; Iiyama 등, 1995; Toko 등, 1992), Anritsu 사에 의하여 상용 시스템 (SA 401, 402)이 개발되는 연구수준에 이르고 있다 (Toko, 1996; 1998). 미국의 경우, 맥주의 맛판별 및 brand 확인을 전자혀 시스템으로 행한 결과가 최근 국내의 보도매체를 통하여 소개된 바 있다.

국내에서는 아직 인체감각 중 식품산업과 관련하여 중요한 미각의 기기적 평가시스템 개발에 관한 연구는 제대로 이루어지고 있지 않으나 몇몇 연구그룹은 관련연구를 추진하고자 하고 있다. 한편, 식품의 향 (aroma)을 인식하는 전자코 (electronic nose) 시스템에 대해서는 국내의 분석기기 수입상에 의하여 세관, 대학, 연구기관 등에 소개된 이후 한국식품과학회의 "*식품과학과 산업*"지, 한국산업식품공학회 발표를 통하여 관련 시스템이 소개된 바 있고, 우유의 신선도 예측 등에 전자코 시스템을 적용한 가시적 연구결과도 학회발표 및 연구보문으로 나오고 있다 (양 등, 1999).

식품산업에서 소비자기호나 상품성 측면에서 최종제품 혹은 생산 중인 제품의 맛이 차지하는 비중을 생각해보면, 기존의 관능검사에 의한 맛 평가를 보완할 수 있는 객관성과 재현성을 지닌 기기적 맛 평가시스템인 전자혀 시스템은 국내 자체연구에 의하여 시급히 개발되어야 할 것으로 생각되어 이와 같은 목적에 기여하고자 본 연구개발을 수행하게 되었다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 맛 센서 시스템의 고분자막과 변환기 제조기술 확립 및 detector 구성과 시스템 신호의 비선형성 분석

1. 재료 및 방법

가. 고분자막의 제조

1) 고분자막 구성물질

고분자막은 고분자 지지체 (polymer matrix), 가소제 (plasticizer), 전기활성물질 (electroactive material)로 구성하였고 문헌고찰에서와 같이 제작이 간단하였으며 소형화된 전극에도 장착 가능하였다. 고분자 지지체로는 Sigma사 (MO, USA)의 고분자량 polyvinyl chloride (PVC)를 이용하였다. 이 물질은 전기화학적 특성이 우수하며 고분자막이 수용액 속에 담겨 있을 때 안정적인 전위차를 발생시킨다. 또한, PVC를 이용한 고분자막은 제작이 용이하기 때문에 고분자막 이온센서 및 고형상 센서 시스템에서 가장 많이 사용되고 있는 막물질이기도 하다.

가소제는 고분자막의 가공이 용이하게 이루어질 수 있도록 유연성을 제공하며 또한 고분자막에 도핑된 전기활성물질과 수용액 속의 각종 이온과의 전기화학반응을 도와주는 역할을 하기도 한다. 현재 고분자막의 가소제로는 Bis (2-ethylhexyl) adipate (DOA), Bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS), 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE), di-*n*-octyl-phenylphosphonate (DOPP) 등이 사용되고 있지만 본 연구에서는 Aldrich사 (WI, USA)의 DOPP와 DOS를 가소제로서 사용하였다.

전기활성물질은 고분자막이 수용액 속의 전해질 물질과 전기화학반응을 행하는 주성분이며 따라서 도핑되는 전기활성물질의 종류에 따라 고분자막의 맛물질에 대한 전기화학적 반응양상이 달라지게 된다. 식품에 포함되어 있는 다양한 맛 물질에 대하여 비교적 선택성을 가지는 물질과 비선택적인 반응을 보이는 전기활성물질을 선정하고자 하였다. 즉, 인체 혀 세포막의 주요한 구성요소의 하나인 지질물질 (lipid material), 이온담체 (ionophore) 등을 대상으로 하였다. 1차년도 연구에서 사용한 전기활성물질은 Table 1에서와 같다.

Table 1. Electroactive materials used for the preparation of polymer membranes

No.	Electroactive material	Supplier
1	OA (oleylamine)	Aldrich, USA
2	DA (decyl alcohol)	Aldrich, USA
3	TOMA (tri-*n*-octylmethylammonium chloride)	Dosindo, Japan
4	DOP (dioctylphosphate ≡ Bis(2-ethylhexyl) hydrogenphosphate, BEHP)	Aldrich, USA
5	PCDP (DL-α-phosphatidylcholine dipalmitoyl)	Sigma, USA
6	DOP : TOMA = 3 : 7	
7	DOP : TOMA = 5 : 5	
8	DOP : TOMA = 8 : 2	
9	Cholesterol	Sigma, USA
10	TDMA · Cl (tridodecylmethylammonium chloride)	Fluka, Switzerland
11	Valinomycin	Sigma, USA
12	Nonactin	Sigma, USA
13	MDE (monensin decyl ester)	Fluka, Switzerland
14	TDA (tridodecylamine)	Sigma, USA

2) 고분자막 제조법 확립

개별전극에의 고분자막 장착방법으로는 전극의 종류에 따라 dip coating, drop coating 및 casting법을 사용하였다.

Dip coating은 1시간 이상 칵테일 용액을 잘 섞어준 후 백금선으로 제조한 고형상 전극 (solid-state electrode)을 칵테일 용액에 담근 후 꺼내 건조하는 과정을 3~4회 반복하여 행하였다. Drop coating은 수정진동자 전극에 대하여 행하였는데, 1시간 이상 섞어준 칵테일 용액을 수정결정 표면의 금전극 부위에 3 μL 떨어뜨린 후 잘 발라주고 건조하여 실험에 사용하였다. 이 때, dip coating과 drop coating 후 전극의 표면상태가 균일한 지의 여부는 fiber-optic illuminator가 부착된 광학현미경 (model KSZ-1A, Wooil, Korea)에 의하여 확인하였다.

고분자막의 casting은 별도로 막을 제조하여 장착하는 고분자막 이온전극 (ionic electrode)에 대하여 행하였다. 최근까지 고분자막 센서 개발에 사용되어 온 고분자막 제조법에는 Craggs 등 (1974)의 방법 및 Toko 등 (1992; 1997)의 방법이 있다. 이 때, 고분자막을 효율적으로 제조하기 위해서는 고분자 지지체 : 가소제 : 전기활성물질의 배합비율을 잘 설정하는 것이 매우 중요하며 본 연구의 1차년도에는 dip coating 및 drop coating법으로 고분자막을 제조하는 경우에 다음과 같은 배합비율을 적용하였다. 즉, 고분자 지지체 20 mg, 가소제 25 μL를 시험관에 넣고 전기활성물질로 DA 20 μL, OA 2.5 μL, DOP 20 μL, TOMA 13.5 μL, PCDP를 비롯한 다른 전기활성물질은 모두 20 μL를 각각 첨가한 후 Aldrich사의 tetrahydrofuran (THF) 1 mL에 녹여서 칵테일 용액을 제조하였다. 한편, casting법에 의한 고분자막 제조 시에는 배합비율을 66 : 33 : 1 (고분자 지지체 : 가소제 : 전기활성물질)로 하였다. 고분자막 배합비율에 따라 구성물질을 섞은 후 직경 2.5 cm의 링 타입의 틀에 붇고 링의 윗부분을 여과지로 막은 상태로 24시간 이상 THF를 증발시킴으로써 틀안에 균일한 표면의 고분자막을 형성할 수 있었으며, 이 때 막의 두께는 대략 300 μm이었다 (Fig. 1). 이렇게 제조된 막은 보통 수개월에서 1년 이상까지도 보관이 가능하였다.

본 연구의 맛 센서 시스템에 사용하고자 하는 전극에 대한 고분자막 구성물질의 혼합비율을 요약하면 Table 2와 같다.

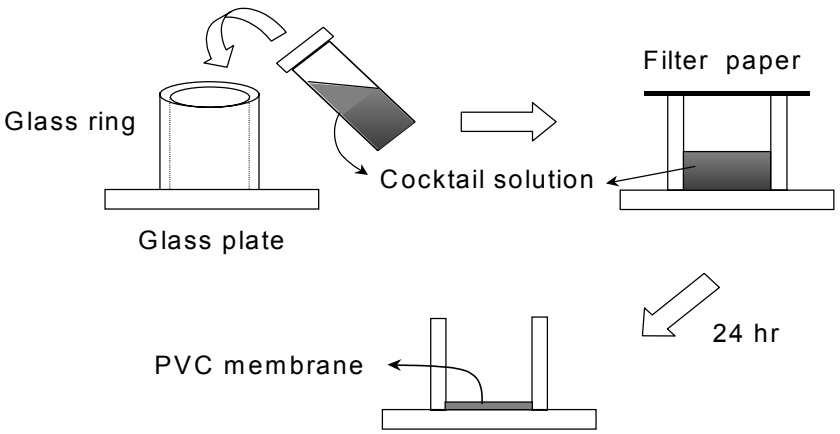


Fig. 1. Casting procedure of the polymer membranes.

Table 2. Composition of the cocktail solutions for various electrodes

Electrode	Polymer (PVC)	Plasticizer (DOPP)	Electroactive material
Needle-type electrode (solid-state)	1	1.25	1
QCM	1	1.25	1
Ionic electrode	66	33	1
Toko *et al.* (1997)	1	2.5	2

나. 고형상 전극을 이용한 맛 센서 시스템 구성

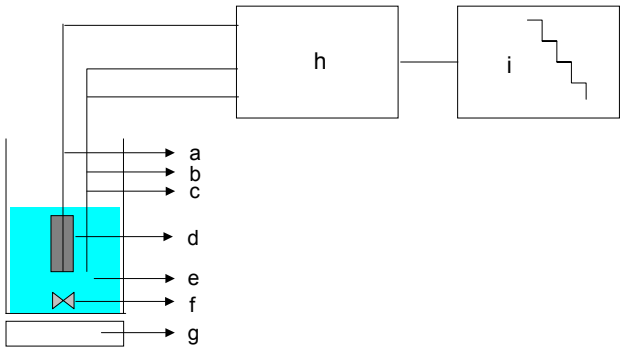
1) 고분자막 장착용 침상 미세전극의 제조

금속선 (metal wire) 형태의 고형상 침상 미세전극은 0.5 mm 직경의 백금선과 은선을 사용하여 다음과 같이 제조하였다. 즉, 6 cm 길이의 백금선을 soldering에 의하여

lead wire의 심선에 결합시켰다. 이 작용극 (working electrode)의 선단부를 #1200 sand paper로 닦아주고 1분간씩 증류수, acetone, 1 M HNO_3 내에서 초음파로 처리하였으며 처리 중간마다 전극선단을 증류수로 씻어준 후 tissue paper로 물기를 제거하였다. 참조극 (reference electrode)은 직경 0.5 mm의 은선을 사용하여 상기와 같이 제조하였으나, 이 경우 초음파처리를 행한 전극선단을 백금선 cathode에 대하여 0.1 M HCl 내에서 20 μA로 2~3시간 전기분해 하였다. 작용극과 참조극의 금속선 부분에 대하여 선단으로부터 3 mm 정도를 제외하고 열수축성 FEP tubing으로 절연한 후 lead wire의 soldering 부분과 lead wire 쪽의 FEP tubing을 열수축성 vinyl tubing으로 고정하였다.

2) 고형상 전극을 이용한 맛 센서 시스템 구성

고형상 침상 미세전극을 변환기 (transducer)로 하고 potentiostat를 검출기 (detector)로 하는 맛 센서 시스템을 백금선과 은/염화은선을 각각 작용극과 참조극으로 하여 Fig. 2와 같이 구성하였다. 이 때, 사람의 침에 존재하는 이온조성에 가장 근접하다고 보고되고 있는 1 mM KCl 용액을 바탕용액으로 하였다. 바탕용액에 각각의 전극을 담갔을 때와 여기에 시료용액을 투입함으로써 나타나는 전위값의 변화를 관찰하였으며 전해질에 의한 영향을 최소화하기 위하여 모든 용액은 2차 증류수로 제조하였다. 검출기의 meter에 나타나는 전위값은 TOA사 (Japan)의 electronic recorder (model EPR3511)에 의하여 기록하였으며 이 때 recorder의 감도는 500 mV로 하였다.



a. working electrode b. reference electrode c. counter electrode
d. lipid membrane e. 1mM KCl solution f. stirring bar
g. stirrer h. potentiostat i. recorder

Fig. 2. Taste sensor system making use of the solid-state needle-type electrode.

다. 수정진동자 전극을 이용한 맛 센서 시스템 구성

수정진동자 전극 (quartz crystal microbalance, QCM)은 AT-cut 수정결정 (Ti 층위에 Au 전극이 증착된 것)으로서 가로 8 mm, 세로 8 mm, 두께 0.18 mm의 크기 (전극 면적 0.2 cm^2)인 Seiko EG&G사 (QA 9RP-50, Japan)의 제품을 실험에 사용하였다. 수정결정 위의 금전극 부분에 고분자막 칵테일 용액 3 μL를 발라준 후 실온에서 overnight하여 용매를 증발시켜 얻은 센서 chip을 well holder (QA-CL3, Seiko EG&G)에 고정하여 끼운 후 (Fig. 3), 발진모듈 (oscillator circuit, QCA 917-11, Seiko EG&G)과 Seiko EG&G사의 수정결정 진동측정기 (quartz crystal analyzer, QCA 917) 혹은 Hewlett Packard사 (CA, USA)의 Agilent 53131A Universal Counter에 연결하여 고분자막의 종류에 따라 발생하는 진동수변화를 측정하였다.

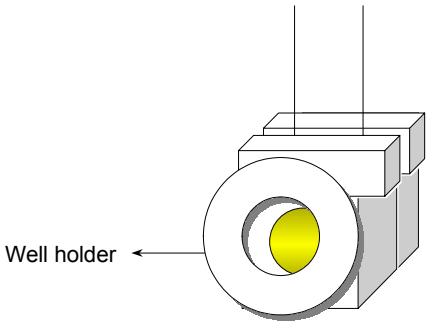


Fig. 3. Schematic diagram of the QCM with well holder.

라. 이온전극을 이용한 맛 센서 시스템 구성

고분자막의 전위차를 측정하는 또 다른 맛 센서 시스템으로서, Orion사 (MA, USA)의 double-junction reference electrode (model 900-200), 내부전해질 용액 (inner filling solution)이 채워진 Phillips IS-561 이온전극 (Glasblaserei Moller, Zurich, Swizerland)으로 이루어진 센서 시스템을 구성하였다. 이 때, 앞의 casting법에 의해 제조된 고분자막을 전극의 크기에 맞도록 직경 5 mm로 절단하여 전극체의 아래 부분에 접착하였고 내부전해질 용액은 0.1 M NaCl을 사용하였다 (Fig. 4). 참조극과 작용극으로서의 이온전극을 표준 맛물질 용액에 담그고 이를 외액으로 하여 전위값을 측정하였다.

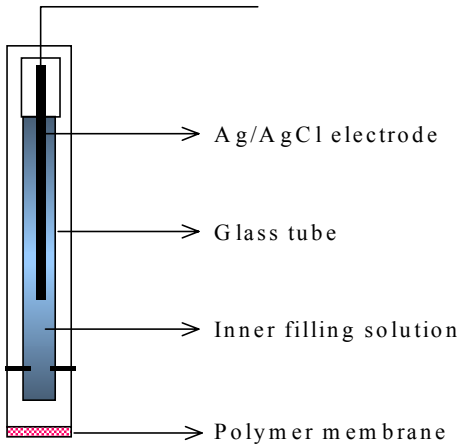


Fig. 4. Schematic diagram of the ionic electrode.

5가지 기본 맛을 평가하기 위하여 본 연구에서 제작한 맛 센서 시스템의 특성은 다음과 같다 (Table 3).

Table 3. Properties of the taste sensor systems prepared

Sensor system	Electrode type	Membrane preparation	Measured signal
Solid-state sensor	Needle-type electrode	Dip coating	mV
QCM sensor	QCM	Drop coating	Hz
Ionic electrode sensor	Ionic electrode	Casting	mV

마. 표준 맛물질 선정

사람이 느끼는 기본맛을 단맛 (sweet taste), 신맛 (sour taste), 짠맛 (salty taste), 쓴맛 (bitter taste), 감칠맛 (*umami*)으로 정하고 이들을 발현하는 대표적 맛물질을 한가지씩 선정하여 맛 특성에 따른 감응도를 전위값과 진동수변화로 측정하였다.

단맛의 맛물질로서 설탕 (sucrose)을 선정하였고 신맛 물질로는 구연산 (citric acid), 짠맛 물질은 식염 (NaCl), 쓴맛 물질은 caffeine, 감칠맛 물질로는 monosodium glutamate (MSG)를 각각 선정하여 농도별 맛물질 수용액을 만들어 맛 센서 시스템에 주입하면서 감응도변화를 살펴보았다. 이 때 설탕, 구연산, 식염, MSG 농도는 10^{-5}~10^{-1} M, caffeine은 10^{-6}~10^{-3} M이 되도록 주입하였다.

바. 맛 센서 신호의 비선형성 분석

각 전극에 대한 맛성분의 농도별 반응특성을 분석하기 위하여 다음과 같이 열역학 법칙으로부터 유도된 electrochemical potential과 농도의 관계를 이용하였다.

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P,\,T} = \mu^0_A(P, T) + RT \ln(c_A)$$

여기서, μ_A : electrochemical potential

c_A : 임의의 맛성분 농도

위의 식에서 electrochemical potential은 계측시스템에서 측정된 전기적 신호를 의미한다. 신호의 비선형성 분석 시 고분자막의 종류에 따라 얻어진 농도별 맛 물질에 대한 전기적 신호에 관한 자료를 활용하였다.

2. 결과 및 고찰

1차년도에서는 다양한 고분자막의 제조를 통하여 고분자막의 조성 및 배합비율을 설정하였고 아울러 2차년도 연구의 맛 평가시스템 구성 시 적합한 고분자막에 대한 탐색을 전기활성물질을 변화시키면서 행하였다.

고분자막의 제조방법으로 dip coating, drop coating 및 casting법을 확립하였고 전극물질 제조기술은 고형상 전극의 경우 금속선 형태의 침상 미세전극 제조법 및 이의 변형법을 확보하여 정립하였고 기타 경우는 상용전극을 사용하였다. 지질막 신호검출을 위한 검출기 구성과 관련하여 2차년도에 전용 맛 인식 신호처리 시스템이 구성되기 전까지 기존에 보유하고 있는 장비를 검출기로 활용하여 고분자막에서 발생하는 전위값 및 진동신호를 측정하였으며 이와 관련하여 실험방법에 서술하였다.

농도별 표준 맛물질에 대하여 고분자막이 장착된, 고형상 침상 미세전극과 수정진동자 전극을 변환기로 하는 맛 센서 시스템이 보여주는 감응성을 관찰한 결과를 다음과 같이 보고하고자 한다. 각종 전극에 장착되는 고분자막은 고분자 지지체, 가소제, 전기활성물질의 적절한 비를 지니고 있고 이 중 전기활성물질이 고분자막의 기능성을 부여하므로 도핑되는 전기활성물질의 종류에 따라 맛물질에 대한 다양한 반응이 나타난다. 그러므로, 전기활성물질을 적절히 선정함으로써 고분자막에 다양한 반응성을 부여할 수 있다. 이에 전기활성물질을 달리하여 고분자막 칵테일 용액을 제조하여 침상 미세전극과 수정결정에 각각 dip coating 및 drop coating한 후 전위값 (mV)과 진동수변화 (frequency shift, Hz)를 측정하여 각각의 맛 발현물질에 따른 감응성을 살펴보았다.

가. 전기활성물질의 특성

상당수의 전기활성물질은 K^+, Na^+, H^+ 등과 같은 개별이온에 대한 결합특성이 우수하여 이들 이온이 고분자막 표면에서 전기활성물질과 결합하여 막 내부로 확산됨으로써 막 전위를 발생시키는 것으로 알려져 있다. 특히, H^+ 이온을 발현하는 유기산 또는 무기산의 경우에는 H^+ 이온의 양적 계측으로 신맛의 정량이 가능할 것으로 생각된다.

또한 음이온과 전기화학반응을 일으키는 가장 대표적인 물질로서 4차 암모늄이 있는데, tridodecylmethylammonium chloride (TDMA), tridodecylmethylammonium nitrate, tetraoctadecylammonium bromide (TODA) 등의 다양한 4차 암모늄염이 음이온선택성 전극의 개발에 이용될 수 있다. 이 중 TDMA는 음이온선택성 전극의 개발에 있어서 가

장 많이 이용되는 물질로서 분자중심에 4종류의 alkyl 그룹이 결합되어 있는 질소가 존재하며 질소는 양의 전하를 가지는 분자구조를 가지고 있고 중심원자인 질소가 양의 전하를 가짐으로써 막 경계면에서 수용액 속의 음이온과 전기화학반응을 일으킬 수 있다.

이러한 특성의 다양한 전기활성물질을 침상 미세전극이나 수정결정에 coating하여 막을 제조하여 이들 이온들의 발현에 의해 나타나는 전위값 및 진동수변화를 측정하였다.

나. 고형상 전극을 이용한 맛 센서 시스템의 감응특성

1) 맛성분에 따른 침상 미세전극형 맛 센서의 감응도 분포

고분자막이 coating된 침상 미세전극은 주입되는 맛물질의 농도에 따라 전위가 증가 또는 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 현상은 전기활성물질이 수용액 속의 양이온, 음이온 등 맛물질과 전기화학반응을 일으켜 나타나는 것으로 여겨진다. 이 때, 막 전위는 시료주입 후 수십초 이내에 평형상태에 도달하였으며 이 후 안정되었다.

침상 미세전극에 전기활성물질의 조성이 서로 다른 고분자막을 coating하여 제조한 맛센서가 맛성분에 따라 보여주는 감응도 분포를 도시하면 Fig. 5와 같다.

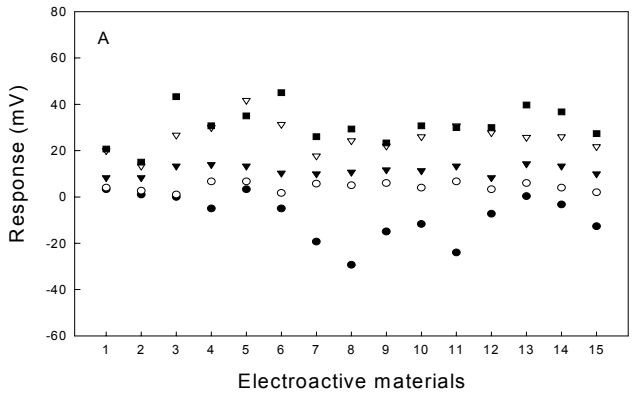
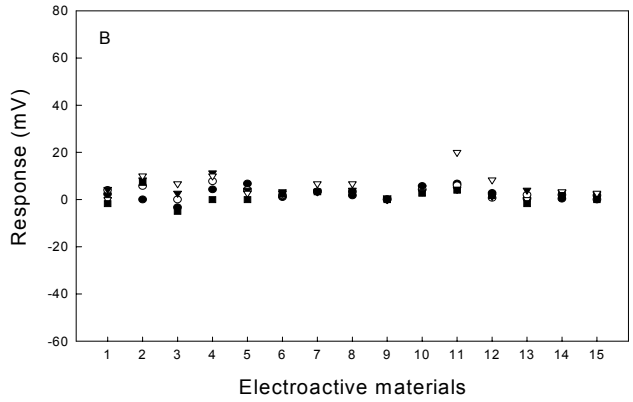


Fig. 5. Responses of the solid-state taste sensor having polymer membranes of various electroactive materials. 1, bare electrode; 2, OA; 3, DA; 4, TOMA; 5, DOP; 6, PCDP; 7, DOP : TOMA = 3 : 7; 8, DOP : TOMA = 5 : 5; 9, DOP : TOMA = 8 : 2; 10, cholesterol; 11, TDMA; 12, valinomycin; 13, nonactin; 14, MDE; 15, TDA. Taste substances. A, NaCl; B, sucrose; C, citric acid; D, caffeine; E, MSG. Taste substance concentrations. ●, 10^{-5} M; ○, 10^{-4} M; ▼, 10^{-3} M; ▽, 10^{-2} M; ■, 10^{-1} M.



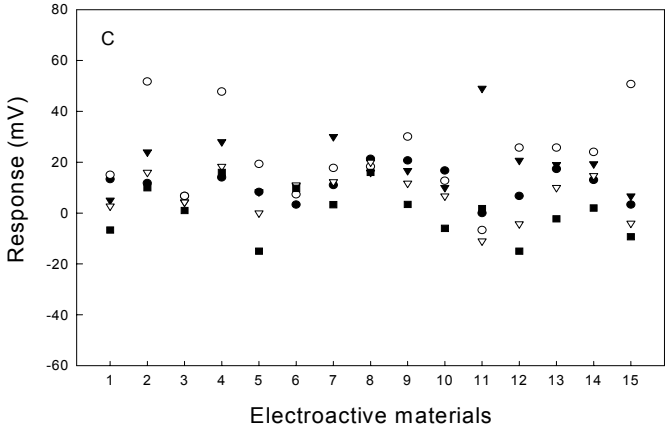
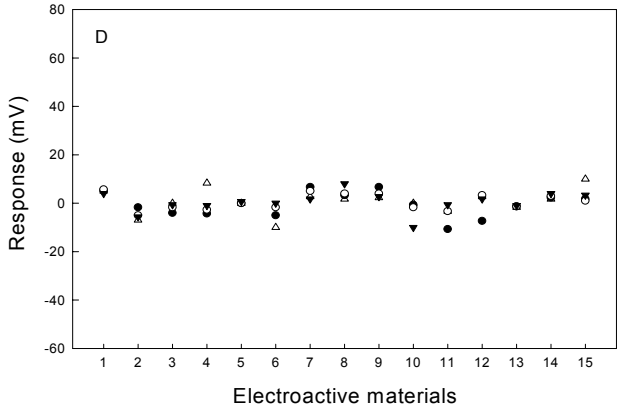


Fig. 5. Continued.



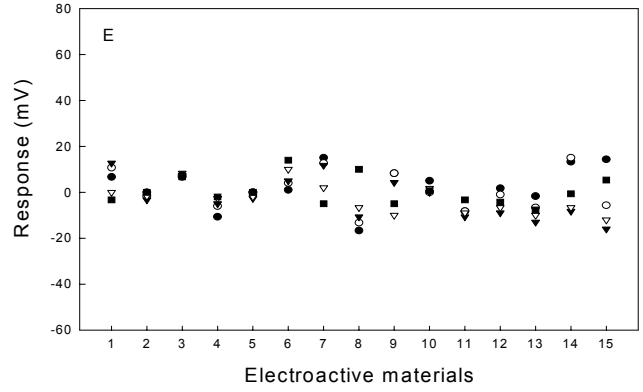


Fig. 5. Continued.

2) 맛물질 농도에 따른 감응특성

침상 미세전극에 다양한 전기활성물질을 coating하여 제조한 고분자막 가운데 우선 인공지질막 (DA, OA, PCDP, cholesterol, TOMA, DOP, DOP : TOMA)에 대하여 짠맛, 단맛, 신맛, 감칠맛의 대표성분으로서 식염, 설탕, 구연산, MSG를 10^{-5}~10^{-1} M 농도구간에서, 쓴맛의 대표성분으로서 caffeine을 10^{-6}~10^{-3} M 농도구간에서 제조하고 각각의 맛성분 농도에 따른 전위값과의 상관관계를 표시하여 보았다. 각 맛물질 농도에 대한 개별 고분자막의 감응특성은 Fig. 6에서 Fig. 10까지와 같으며 이들의 상관관계값과 농도증가에 따른 전위값의 변화방향, 전위값의 범위 및 변화량을 Table 4에 표시하였다. 상관계수가 높은 경우 표준 맛물질이 한 종류만 존재하면 전위값을 측정하여 해당 맛물질의 농도를 정량할 수 있음을 의미한다.

가) 짠맛

짠맛은 주로 음이온에 의해서 결정되며 이 중 식염은 가장 순수한 짠맛을 나타내는 것으로 알려져 있는데, 인간이 느끼는 최소 감각량 (sensitivity threshold, detection threshold)은 9.8 mM (0.0584%)인 것으로 알려져 있다. 그러나, 이 농도에서 식염은 짜지 않고 약간 달게 나타나므로 짠맛으로 나타나는 농도가 중요한데 이를 최소 감미량이라 하며 식염 농도 0.05 M (0.2922%)에 해당한다.

침상 미세전극형 맛 센서에 의한 전위값의 변화를 살펴 본 결과, 그 범위는 −29.3~45.0 mV (ΔmV = 74.3) 사이로 나타났으며 농도증가에 따라 모든 지질막의 전위값의 변화가 +방향을 나타냈다. DOP막을 제외하고는 식염의 농도가 10^{-5}~10^{-1} M인 구간에서 반대수좌표 (semi-logarithmic scale)에서 직선상 및 2차곡선상의 상관관계를 나타내었으며 각각의 상관계수도 비교적 양호하였다 (r, r^2 = 0.809~0.979). 이들 중 전위값과 상관관계가 우수한 막은 TOMA와 DOP를 혼합하여 제조한 막들이며 PCDP막의 경우도 전위값의 변화량이 크고 (ΔmV = 50) 상관관계도 우수하였다 (r = 0.959). 짠맛의 경우 DOP막 이외의 모든 막이 짠맛을 감지하는데 무리가 없을 것으로 사료되었다 (Fig. 6).

나) 단맛

설탕의 경우 전위값이 −3.3~11.3 mV (ΔmV = 14.6)으로 비교적 다른 맛물질에 비하여 낮게 나타났다. OA막의 경우 10^{-5}~10^{-2} M 농도구간에서 농도가 증가함에 따라 전위가 증가하면서 다른 막에 비하여 전위값의 변화량 (ΔmV = 10.0)이 가장 크게 나타났

으며 상관계수도 비교적 높았다 (r^2 = 0.989). DA막의 경우는 OA막과 같은 농도범위에서 비교적 전위값의 변화량 (ΔmV = 10.0)이 높게 나타났다. TOMA와 DOP의 혼합막의 경우는 식염에 대한 감응도가 우수한 것에 반해 설탕에 대해서는 감응도가 비교적 낮게 나타났다 (Fig. 7).

다) 신맛

신맛 물질의 경우 H^+ 이온이 신맛을 발현하는 것으로 알려져 있으므로 수용액에서 H^+ 이온이 해리되는 약산을 맛물질로 선정하였다. 특히, 구연산은 감귤류, 살구, 레몬 등 과실에 다량 함유되어 있고 상쾌한 신맛을 내며 0.0013～0.0057 N (0.00858～0.0376%)이 최소 감미량으로 보고되고 있다.

구연산의 경우는 일반적으로 10^{-4}～10^{-1} M의 농도구간에서 DA, OA, TOMA, DOP, DOP : TOMA = 8 : 2 등 대부분의 고분자막이 농도가 증가함에 따라 전위값의 변화방향이 －값을 나타내었으며 이 중 OA막이 가장 큰 전위값의 변화량 (ΔmV = 41.7)을 나타내었다. DA막, PCDP막의 경우 상관관계는 높았으나 전위값의 변화량이 매우 작아서 실제로 맛을 감지하는데 사용하기는 부적합할 것으로 판단된다. DOP와 TOMA의 혼합막은 혼합비율이 8 : 2일 때 가장 좋은 감응성을 나타내었고 cholesterol막은 가장 넓은 범위 (10^{-5}～10^{-1} M)에서 전위값의 변화량이 크고 상관관계도 좋은 편이었다 (Fig. 8).

라) 쓴맛

쓴맛의 대표적 맛물질로 caffeine을 선정하였으며 caffeine의 최소 감미량은 0.0003～0.001 M (0.00583～0.0194%)이다. Caffeine에 대한 전위값은 －10.0～8.0 mV (ΔmV = 18.0) 사이로 나타나 다른 맛성분에 비하여 감응도는 낮았다. PCDP막과 cholesterol막은 각각 10^{-6}～10^{-3} M의 농도구간에서 전위값의 변화량 (ΔmV = 10.0)도 크고 상관계수의 값 (r = 0.953, r^2 = 0962)도 우수하였다. 반면 이 두 막의 경우 caffeine 농도의 증가에 따라 각각 전위값의 변화방향이 ＋와 －값으로 서로 다르게 나타났다 (Fig. 9).

마) 감칠맛

감칠맛의 맛물질로서 MSG를 선정하였는데 이 경우 최소 감미량은 0.055～0.07%가 일반적이다. MSG의 농도증가에 따라 전위값은 －16.7～14.0 mV (ΔmV = 30.7) 사이로 나타났으며 가장 넓은 구간 (10^{-5}～10^{-1} M)에서 좋은 상관관계를 보인 것은 일반적으로

TOMA, PCDP, DOP와 TOMA의 혼합막 (3 : 7, 5 : 5)의 경우였다. 이들 중 DOP와 TOMA를 3 : 7로 혼합한 막은 전위값의 변화가 －방향으로 나타난 반면 5 : 5 혼합막의 경우는 ＋로 나타났고 이 때의 상관계수 (r^2, r)는 각각 0.977, 0.827이었다. 상관관계값이 비교적 높은 DA, OA, TOMA막의 경우는 전위값의 변화량이 크지 않아 실제 감칠맛을 감지하는데는 적당하지 않을 것으로 판단된다 (Fig. 10).

각각의 맛성분에 대한 지질막의 반응감응도에 의하여 검량곡선을 구한 범위에서의 상관관계를 알아보았다 (Table 5). 식염의 경우 대부분의 지질막이 10^{-5}～10^{-1} M의 농도범위에서 좋은 상관관계를 나타내었으나 설탕, 구연산, caffeine, MSG의 경우 상관관계를 보여주는 구간이 각각 다르게 나타났다.

미지의 시료에 대한 맛 평가의 경우 넓은 농도범위에서 평가가능한 고분자막을 선정하는 것이 좋겠으나 각각의 고분자막에 대한 검량구간을 인지하고 있을 경우 다양한 고분자막으로 맛 평가를 할 수 있을 것으로 기대된다.

A B

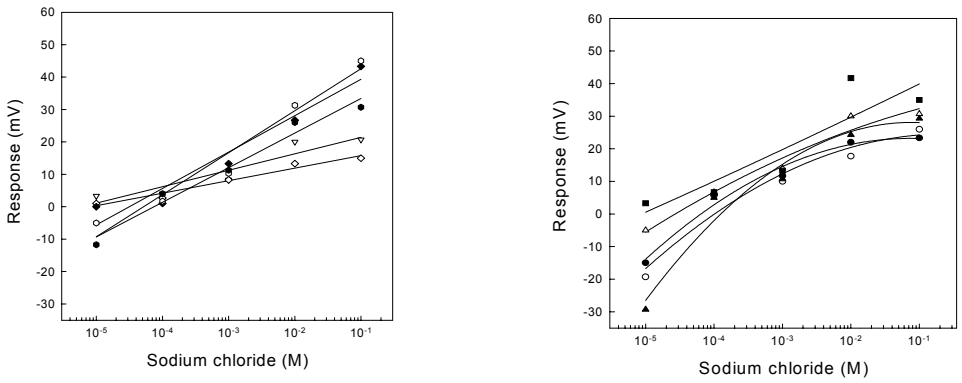


Fig. 6. Relationships between the solid-state taste sensor output and NaCl (salty substance) concentrations according to the electroactive materials. A. ▽, bare electrode; ◇, OA; ◆, DA; open hexagon, PCDP; closed hexagon, cholesterol. B. △, TOMA; ○, DOP : TOMA = 3 : 7; ▲, DOP : TOMA = 5 : 5; ●, DOP : TOMA = 8 : 2; ■, DOP.

A B

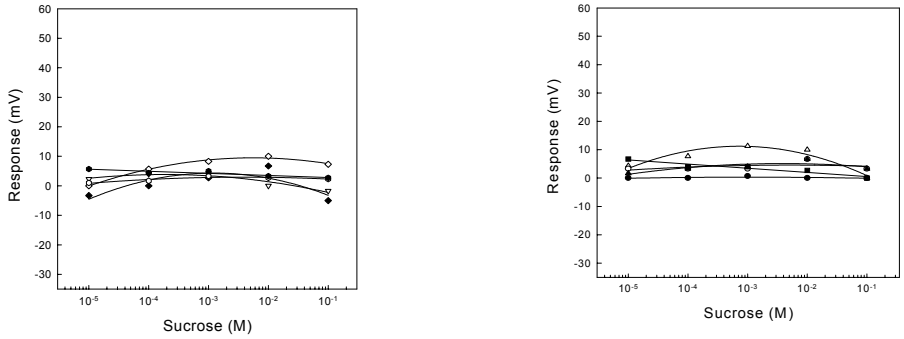


Fig. 7. Relationships between the solid-state taste sensor output and sucrose (sweet substance) concentrations according to the electroactive materials. A. ▽, bare electrode; ◇, OA; ◆, DA; open hexagon, PCDP; closed hexagon, cholesterol. B. △, TOMA; ○, DOP : TOMA = 3 : 7; ▲, DOP : TOMA = 5 : 5; ●, DOP : TOMA = 8 : 2; ■, DOP.

A B

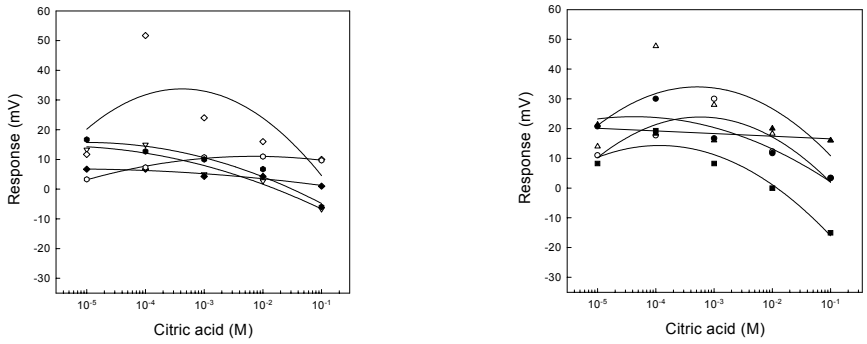


Fig. 8. Relationships between the solid-state taste sensor output and citric acid (sour substance) concentrations according to the electroactive materials. A. ▽, bare electrode; ◇, OA; ◆, DA; open hexagon, PCDP; closed hexagon, cholesterol. B. △, TOMA; ○, DOP : TOMA = 3 : 7; ▲, DOP : TOMA = 5 : 5; ●, DOP : TOMA = 8 : 2; ■, DOP.

A B

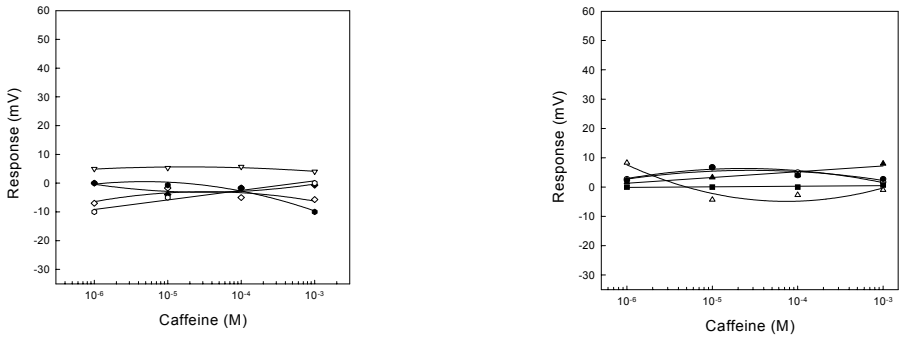


Fig. 9. Relationships between the solid-state taste sensor output and caffeine (bitter substance) concentrations according to the electroactive materials. A. ▽, bare electrode; ◇, OA; ◆, DA; open hexagon, PCDP; closed hexagon, cholesterol. B. △, TOMA; ○, DOP : TOMA = 3 : 7; ▲, DOP : TOMA = 5 : 5; ●, DOP : TOMA = 8 : 2; ■, DOP.

A B

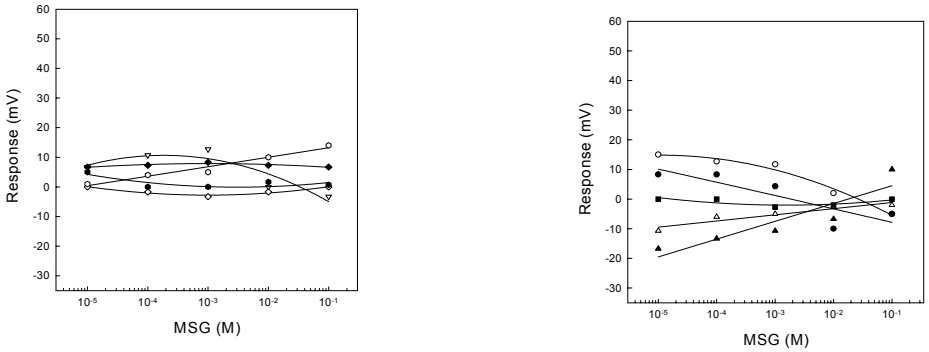


Fig. 10. Relationships between the solid-state taste sensor output and MSG (*umami* substance) concentrations according to the electroactive materials. A. ▽, bare electrode; ◇, OA; ◆, DA; open hexagon, PCDP; closed hexagon, cholesterol. B. △, TOMA; ○, DOP : TOMA = 3 : 7; ▲, DOP : TOMA = 5 : 5; ●, DOP : TOMA = 8 : 2; ■, DOP.

Table 4. Concentration-dependent responses of the solid-state taste sensor

Electroactive material	Response[a] / Correlation coefficient (r, r^2) Measured potential range (mV) ΔmV				
	NaCl (salty)	Sucrose (sweet)	Citric acid (sour)	Caffeine (bitter)	MSG (*umami*)
DA	+, r = 0.938 0∼43.3 (43.3)	+, r^2 = 0.682 −3.3∼6.7 (10.0)	−, r = 0.925 6.7∼1.0 (5.7)	+, r^2 = 0.684 −4.0∼0 (4.0)	+, r^2 = 0.808 6.7∼8.3 (1.6)
OA	+, r = 0.966 1.0∼15.0 (14.0)	+, r^2 = 0.989 0∼10.0 (10.0)	−, r^2 = 0.450 51.7∼10.0 (41.7)	−, r^2 = 0.590 −1.7∼−5.7 (4.0)	−, r^2 = 0.929 0∼−3.3 (3.3)
PCDP	+, r = 0.959 −5.0∼45.0 (50.0)	−, r^2 = 0.848 3.3∼1.0 (2.3)	+, r^2 = 0.992 3.3∼11.0 (7.7)	+, r = 0.953 −10.0∼0 (10.0)	+, r^2 = 0.959 1.0∼14.0 (13.0)
Cholesterol	+, r = 0.937 −11.7∼30.7 (42.4)	−, r = 0.822 5.5∼2.7 (2.8)	−, r^2 = 0.959 16.7∼−6.0 (22.7)	−, r^2 = 0.962 −10.0∼0 (10.0)	−, r = 0.650 5.0∼0 (5.0)
TOMA	+, r = 0.966 −5.0∼30.7 (35.7)	+, r^2 = 0.905 4.3∼11.3 (7.0)	−, r^2 = 0.440 47.7∼16.0 (31.7)	+, r^2 = 0.896 −4.3∼−1.0 (3.3)	+, r = 0.904 −10.7∼−2.0 (8.7)
DOP	+, r = 0.809 3.3∼41.7 (38.4)	−, r = 0.915 6.7∼0 (6.7)	−, r^2 = 0.938 19.3∼−15.0 (34.3)	+, r = 0.695 0∼0.7 (0.7)	+, r^2 = 0.627 −2.7∼0 (2.7)
DOP : TOMA 3 : 7	+, r^2 = 0.952 −19.3∼26.0 (45.3)	+, r^2 = 0.214 3.3∼6.7 (3.4)	+, r^2 = 0.797 11.0∼30.0 (19.0)	−, r^2 = 0.945 6.7∼1.7 (5.0)	−, r^2 = 0.977 15.0∼−15.0 (30.0)
DOP : TOMA 5 : 5	+, r^2 = 0.962 −29.3∼29.3 (58.6)	+, r^2 = 0.668 1.7∼6.7 (5.0)	−, r = 0.352 21.3∼16.0 (5.3)	+, r = 0.892 1.7∼8.0 (6.3)	+, r = 0.827 −16.7∼10.0 (26.7)
DOP : TOMA 8 : 2	+, r^2 = 0.979 −15∼23.3 (38.3)	+, r = 0.357 0∼7.0 (7.0)	−, r^2 = 0.840 30.0∼3.4 (26.6)	−, r = 0.695 6.7∼2.7 (4.0)	−, r = 0.735 8.3∼−10.0 (18.3)

[a] Concentration-dependent potential responses decreased (−) or increased (+) according to the electroactive materials. The concentrations of taste substances (NaCl, sucrose, citric acid and MSG) ranged from 10^{-5} to 10^{-1} M, whereas those of caffeine from 10^{-6} to 10^{-3} M.

Table 5. Correlated concentration ranges for the responses of the solid-state taste sensor

Electroactive material	Response[a] / Correlation coefficient (r, r^2) Correlated concentration range (M)				
	NaCl (salty)	Sucrose (sweet)	Citric acid (sour)	Caffeine (bitter)	MSG (*umami*)
DA	+, r = 0.995 10^{-5}~10^{-2}	+, r^2 = 0.994 10^{-5}~10^{-2}	[b]	[b]	[b]
OA	[b]	[b]	−, r^2 = 0.869 10^{-4}~10^{-1}	[b]	[b]
PCDP	[b]	[b]	[b]	[b]	[b]
Cholesterol	[b]	[b]	[b]	[b]	[b]
TOMA	[b]	+, r^2 = 0.954 10^{-5}~10^{-3}	−, r^2 = 0.878 10^{-4}~10^{-1}	[b]	[b]
DOP	+, r = 0.810 10^{-5}~10^{-2}	[b]	−, r^2 = 0.987 10^{-4}~10^{-1}	[b]	[b]
DOP : TOMA 3 : 7	+, r^2 = 0.982 10^{-5}~10^{-2}	[b]	+, r^2 = 0.971 10^{-3}~10^{-1}	[b]	[b]
DOP : TOMA 5 : 5	[b]	[b]	[b]	[b]	+, r = 0.994 10^{-5}~10^{-2}
DOP : TOMA 8 : 2	[b]	[b]	−, r^2 = 0.965 10^{-4}~10^{-1}	[b]	[b]

[a] Concentration-dependent potential responses decreased (−) or increased (+) according to the electroactive materials. The concentrations of taste substances (NaCl, sucrose, citric acid and MSG) ranged from 10^{-5} to 10^{-1} M, whereas those of caffeine from 10^{-6} to 10^{-3} M.

[b] Correlated concentration range was from 10^{-5} to 10^{-1} M.

다. 수정진동자 전극을 이용한 맛 센서 시스템의 감응특성

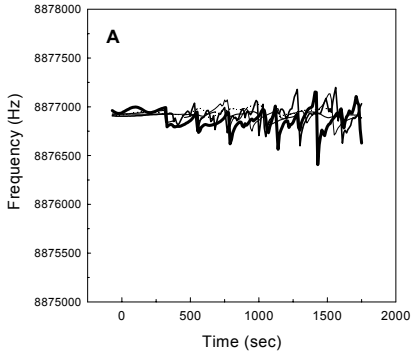
1) 맛성분에 따른 수정진동자 전극의 경시적 진동수변화

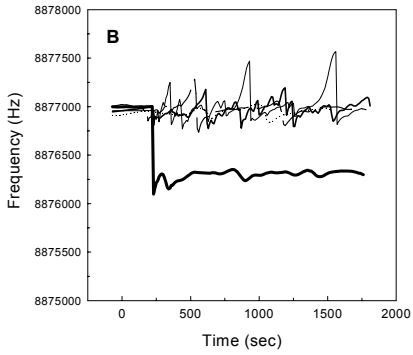
수정진동자 전극의 맛 용액에 대한 감응특성을 정확히 평가하기 위하여 각각의 전기활성물질을 포함하는 고분자막이 도핑된 수정결정이 맛물질의 농도에 따라 보여주는 공명진동수 (resonant frequency)의 변화값을 coating하지 않은 수정결정 (bare quartz crystal)에 의한 진동수값과 비교하였다.

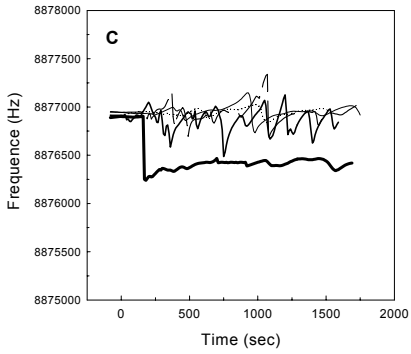
먼저, 전기활성물질을 포함하는 고분자막을 수정결정에 coating하지 않은 대조구의 수정결정을 well holder에 끼우고 각각의 표준 맛물질 수용액 중에서 경시적인 진동수변화를 측정하였다 (Fig. 11). 그 결과, well holder에 맛 용액을 주입하면 공기 중에서보다 공명진동수가 감소함을 알 수 있었고 이 때 맛 용액의 종류에 따라 진동수의 변화폭이 현저히 다르게 나타났다. 증류수를 well holder에 500 μL 주입하였을 때의 진동수는 8876967±24.8 Hz이나 식염, 설탕, 구연산, caffeine 용액을 주입하면 진동수는 증류수에서 보다 대체로 낮게 나타났고 특히 이들의 농도가 100 mM 이상이 되면 진동수가 크게 낮아졌는데 이러한 현상은 설탕의 경우 가장 뚜렷하였다. 그러나, caffeine의 경우는 각 농도마다 경시적인 진동수변화가 크지 않은 것으로 나타났다.

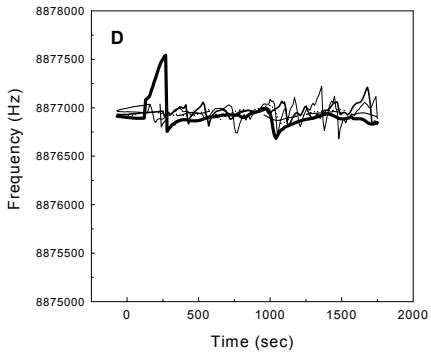
고분자막의 coating 효과를 검토하기 위하여 대표적인 인공지질막인 DA막과 OA막을 모델로 하여 수정진동자 전극의 금전극 표면에 drop coating법에 의하여 도포한 후 경시적인 진동수변화를 관찰하였다. 먼저, DA막을 coating한 경우 식염, 설탕, MSG의 농도가 증가할수록 진동수값은 점차 증가하는 경향인 반면 구연산의 경우는 농도가 증가할수록 진동수가 감소하였으며, caffeine을 주입하면 농도에 따른 진동수변화가 거의 발생하지 않았다 (Fig. 12).

한편, OA막을 coating한 경우에는 개별 맛물질의 농도가 증가함에 따라 진동수가 감소하는 경향을 보여 주었으며 특히 식염, 설탕, 구연산의 경우 농도에 따른 진동수변화가 크게 나타났다. Caffeine의 경우에는 DA막에서 처럼 진동수의 변화가 크게 나타나지 않았다 (Fig. 13).









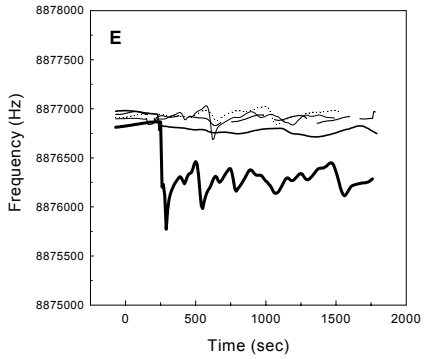


Fig. 11. Response patterns of the bare QCM according to taste substances.

A: NaCl (salty substance)

B: sucrose (sweet substance)

C: citric acid (sour substance)

D: caffeine (bitter substance)

E: MSG (*umami* substance)

━━━, 5×10^{-1} M; ——, 5×10^{-2} M;

- - - - - - - - - -, 5×10^{-3} M; ———, 5×10^{-4} M;

·····, distilled water.

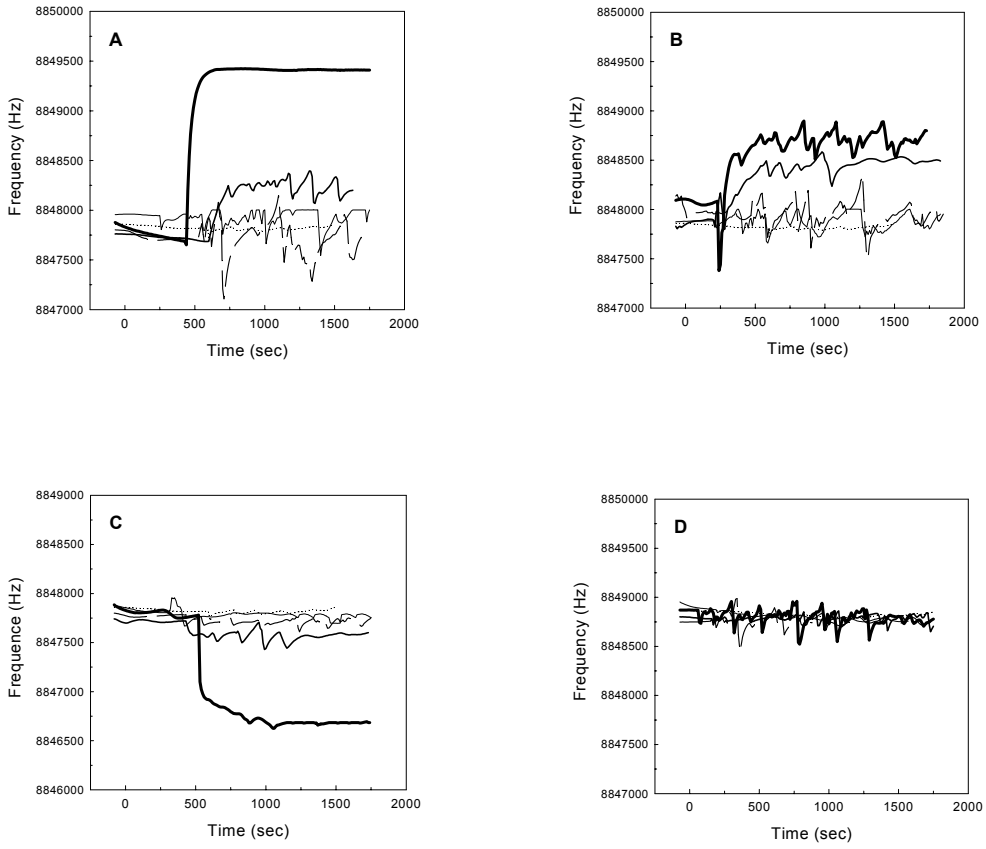


Fig. 12. Response patterns of DA membrane according to taste substances.

A: NaCl (salty substance)

B: sucrose (sweet substance)

C: citric acid (sour substance)

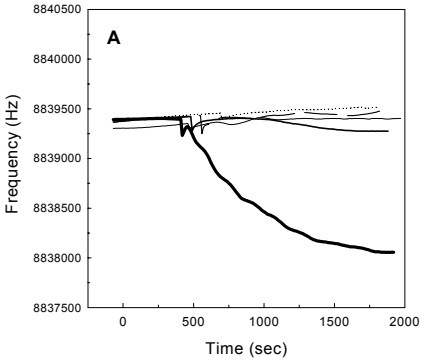
D: caffeine (bitter substance)

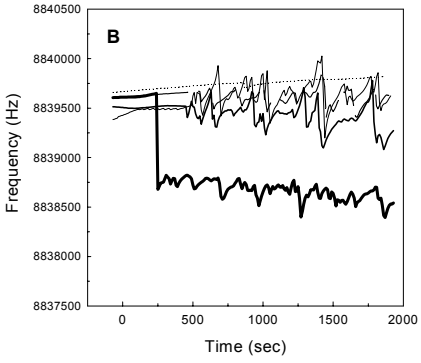
E: MSG (*umami* substance)

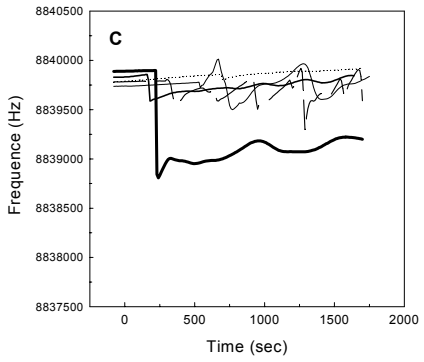
━━, 5×10^{-1} M; ——, 5×10^{-2} M;

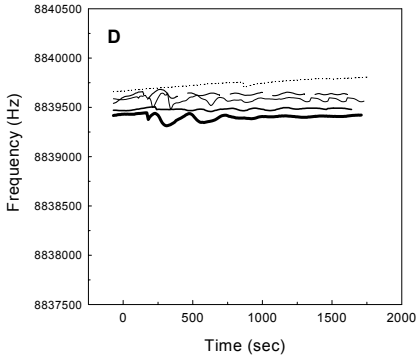
- - - - - - - -, 5×10^{-3} M; — —, 5×10^{-4} M;

·····, distilled water.


A
8840500
8840000
8839500
8839000
8838500
8838000
8837500
Frequency (Hz)
0
500
1000
1500
2000
Time (sec)


B
8840500
8840000
8839500
8839000
8838500
8838000
8837500
Frequency (Hz)
0
500
1000
1500
2000
Time (sec)





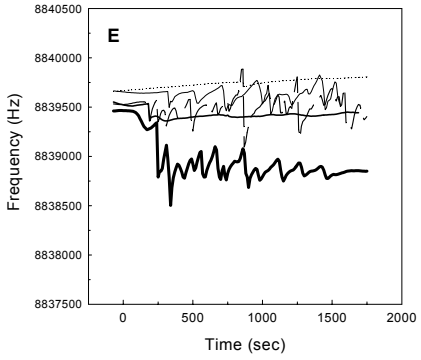


Fig. 13. Response patterns of OA membrane according to taste substances.

A: NaCl (salty substance)

B: sucrose (sweet substance)

C: citric acid (sour substance)

D: caffeine (bitter substance)

E: MSG (*umami* substance)

▬, 5×10^{-1} M; ——, 5×10^{-2} M;

- - - - - - -, 5×10^{-3} M; —— —, 5×10^{-4} M;

·····, distilled water.

2) 맛성분에 따른 수정진동자 전극 맛 센서의 감응도

9가지의 지질물질과 이온담체를 전기활성물질로 사용하여 수정결정상에 고분자막을 부착한 후 고분자막이 coating된 수정결정이 보여주는 공명진동수를 F_1이라 하고 맛성분을 주입한 후에 나타내는 공명진동수를 F_2라고 하였을 때, 진동수변화 (ΔF)는 이들의 차이값 (F_1-F_2)으로 표현하였다. 즉 진동수의 변화값이 +값으로 나타나는 경우는 맛성분을 주입한 후의 진동수가 초기진동수보다 낮아진 것을 의미하며 -값을 나타내는 경우는 초기진동수보다 높은 진동수를 나타낸 것을 의미한다.

식염, 설탕, 구연산, MSG의 농도범위는 5×10^{-4}~5×10^{-1} M로 하고 caffeine은 5×10^{-6}~5×10^{-3} M 범위로 하였을 때의 측정결과는 다음과 같다.

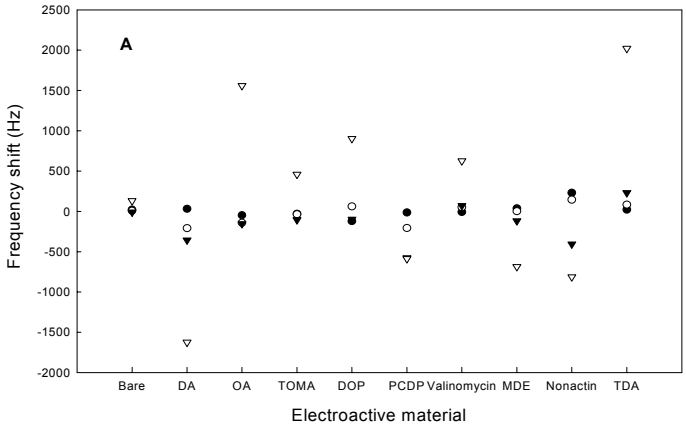
식염을 주입한 후의 진동수변화는 -값을 나타내는 것이 많았으나 OA, TOMA, DOP막의 경우에는 5×10^{-1} M의 고농도 식염을 주입하였을 때 진동수가 초기진동수보다 많이 낮아지는 현상 (진동수변화는 +)을 보여 주었으며 이 때의 농도를 제외하고는 대부분의 진동수변화는 ±577 Hz 범위에서 나타났다 (Fig. 14, panel A).

설탕을 주입하였을 때 DA, nonactin막의 경우 진동수변화는 -값을 나타내었다 (Fig. 14, panel B).

구연산을 주입하였을 경우 다른 맛성분에 비하여 농도에 따른 진동수변화의 차이가 뚜렷하게 나타났으며 대부분의 경우 진동수변화는 -4~1274 Hz 범위에서 존재하였다 (Fig. 14, panel C).

Caffeine에 있어서는 진동수변화가 -345~115 Hz 정도로 나타나 다른 맛성분에 비하여 진동수의 변화폭이 크지 않았으며 대부분의 진동수변화가 -값을 나타내었다. DOP막의 경우 caffeine 농도의 변화에 따라 뚜렷한 진동수변화를 보여 주었다 (Fig. 14, panel D).

MSG의 경우는 -652~1100 Hz 정도의 진동수변화를 보여 주었으며 DA, PCDP막은 -값의 진동수변화를 나타내었다 (Fig. 14, panel E).



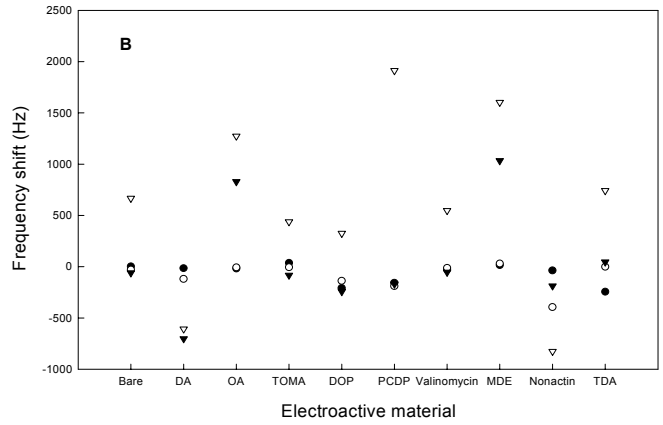
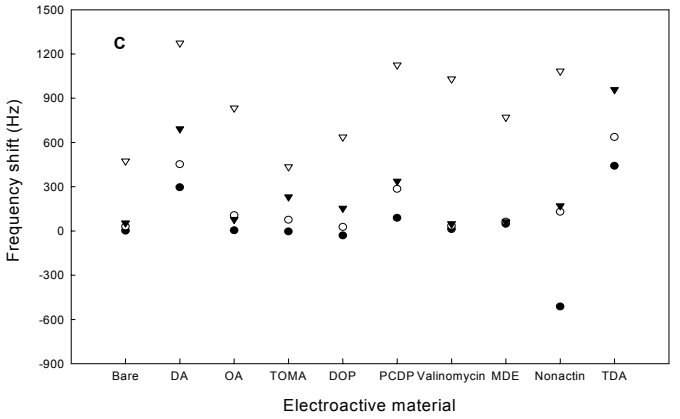


Fig. 14. Frequency shifts of the QCM taste sensor having polymer membranes of various electroactive materials. Taste substances. A, NaCl; B, sucrose; C, citric acid; D, caffeine; E, MSG. Taste substance concentrations. △, 5×10^{-5}; ●, 5×10^{-4}; ○, 5×10^{-3}; ▼, 5×10^{-2}; ▽, 5×10^{-1} M.



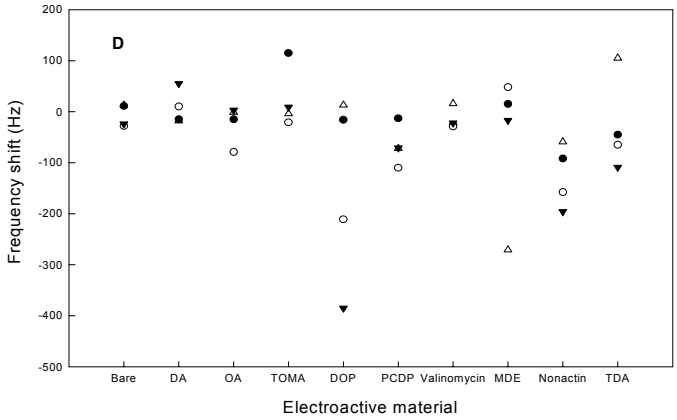


Fig. 14. Continued.

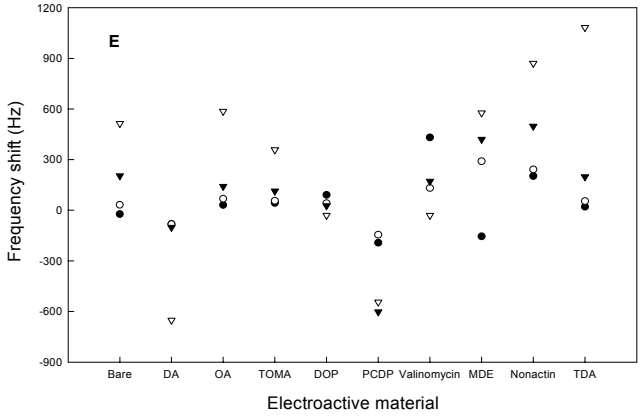


Fig. 14. Continued.

3) 맛물질 농도에 따른 감응특성

각각의 맛성분의 농도를 달리하여 조제한 후 맛성분 농도에 따른 감응도의 변화를 1차 및 2차함수 관계로 나타내었다 (Fig. 15). 이 때, 여러 가지 고분자막 가운데 우선 인공지질막 (DA, OA, TOMA, DOP, PCDP)에 대하여 분석하였다. 또한, 각 맛물질에 대한 개별 고분자막의 감응특성으로부터 이들의 상관관계값과 농도증가에 따른 진동수변화의 방향 및 이에 부응하는 진동수변화의 범위와 변화량을 Table 6에 표시하였다.

가) 짠맛

짠맛의 대표 맛물질로서 식염을 주입한 결과, 고분자막 종류에 따라 각기 다른 진동수변화를 보였다. 대체로 5×10^{-2}부터 5×10^{-4} M 식염 농도에서 약 ±500 Hz의 진동수변화를 보여 주었으나 5×10^{-1} M에서는 −1625 Hz까지 진동수변화를 나타내었다. 각각의 구간에서 TOMA막과 PCDP막은 1차함수 관계를 나타내었으며 DA막, DOP막, OA막은 2차함수 관계를 보여 주었다. DA로 coating한 경우 진동수변화는 −1625 Hz로 가장 크게 감소하였고 상관계수 (r^2)도 0.955로 가장 높게 나타났으며 TOMA막의 경우 상관계수가 가장 낮은 것 (r = 0.483)으로 나타났다. PCDP막은 진동수변화가 −572 Hz 이내로 나타났으나 비교적 상관계수 (r = 0.906)가 높았다. OA막은 상관계수는 비교적 높으나 (r^2 = 0.906) 상대적으로 진동수변화가 작았다 (106 Hz). 5×10^{-1}∼5×10^{-4} M 농도범

위에서 식염 성분을 감지하기에 DA막, DOP막, PDCP막이 적당할 것으로 보인다.

나) 단맛

단맛의 대표 맛물질인 설탕을 가하면 진동수변화의 범위가 −702~1274 Hz로 나타났고 TOMA막의 경우 농도에 따른 진동수변화가 크지 않았지만 상관계수 (r^2)는 0.940으로 높았다. OA막과 PCDP막이 진동수변화의 변화량이 각각 1293, 2070 Hz로 크고 상관계수 (r = 0.902, r^2 = 0.938)도 높아 설탕 성분을 감지하는 데 적당할 것으로 판단된다.

다) 신맛

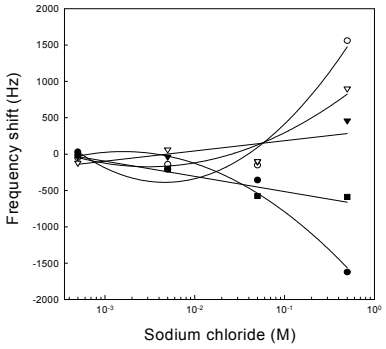
신맛의 대표 맛 물질로서 구연산을 농도별로 주입하면 각 농도구간에서 진동수변화가 모두 +의 방향으로 상승함을 보여 주었다. 상관계수도 다른 맛성분에 비하여 0.9 이상으로 높게 나타났으며 개별 고분자막이 모두 좋은 감응도를 나타내었다. 특히 DA막, PCDP막이 상관계수 (0.994, 0.938)도 높고 진동수변화도 약 1000 Hz 이내로 크게 나타났으며 TOMA막의 경우 1차함수 관계를 나타내었다. 신맛의 경우 맛 감지 고분자막으로 DA막, PCDP막, TOMA막이 적당할 것으로 보인다.

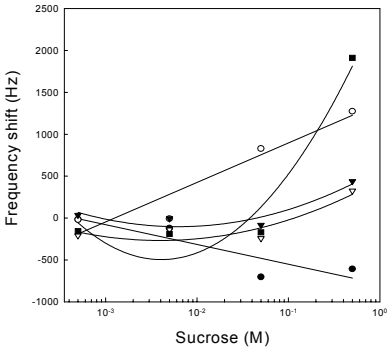
라) 쓴맛

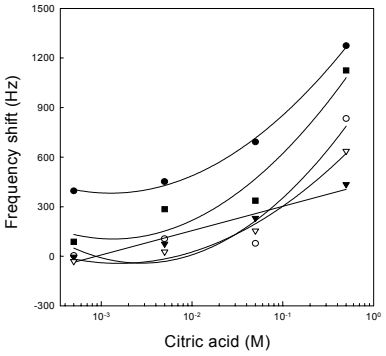
쓴맛의 대표 맛물질로서 caffeine을 농도별로 주입해본 결과, 다른 맛성분에 비하여 농도변화에 따른 진동수변화의 범위가 −345~115 Hz 정도로 크게 나타나지 않음을 알 수 있었다. DOP막의 경우에만 caffeine의 농도증가에 따라 진동수변화의 방향이 −값으로 나타났고 상관계수 값 (r^2)도 다른 고분자막에 비해 0.983으로 비교적 높게 나타났다. 쓴맛을 감지하는 지질막을 선정하는 경우 DOP막이 가장 좋을 것으로 판단된다.

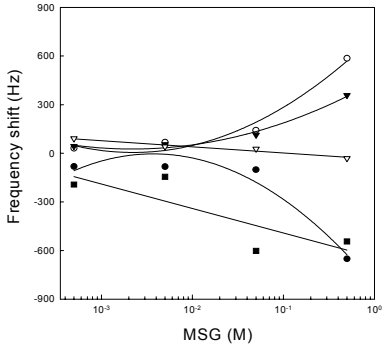
마) 감칠맛

감칠맛의 대표 맛물질로서 MSG를 주입해본 결과, 진동수변화의 범위가 −652~586 Hz 정도로 나타났다. DA막, DOP막, PCDP막의 경우 진동수변화의 방향은 −값으로 되고 PCDP막을 제외하고 상관계수가 모두 0.9 이상으로 나타났다. DOP막은 진동수변화의 변화량은 비교적 크지 않았으나 1차함수 관계를 나타내며 상관계수 값 (r)도 0.956으로 높음을 알 수 있었다. DA와 OA막이 진동수변화의 방향이 각각 −, +로 다르며 변화값도 ±500 Hz 이상으로 나타나 감칠맛을 감지하는데 무리가 없을 것으로 보인다.









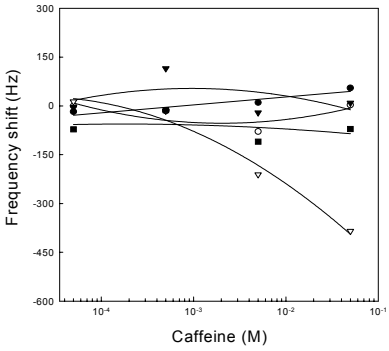


Fig. 15. Relationships between the frequency shifts of the QCM taste sensor according to the electroactive materials and taste substance concentrations. Symbols. ●, DA; ○, OA; ▼, TOMA; ▽, DOP; ■, PCDP.

Table 6. Concentration-dependent responses of the QCM taste sensor

Electroactive material	Response[a] / Correlation coefficient (r, r^2) Frequency shift range (Hz) ΔHz				
	NaCl (salty)	Sucrose (sweet)	Citric acid (sour)	Caffeine (bitter)	MSG (*umami*)
DA	−, r^2 = 0.995 31～−1625 (1656)	−, r = 0.812 −15～−702 (687)	+, r^2 = 0.994 296～1274 (978)	+, r = 0.871 −18～55 (73)	−, r^2 = 0.945 −83～−652 (569)
OA	−, r^2 = 0.936 −48～−154 (106)	+, r = 0.902 −19～1274 (1293)	+, r^2 = 0.907 4～833 (829)	+, r^2 = 0.559 −1～−79 (78)	+, r^2 = 0.972 31～586 (555)
TOMA	−, r = 0.483 −31～−105 (74)	−, r^2 = 0.940 36～−83 (119)	+, r = 0.965 −4～435 (439)	+, r^2 = 0.216 −4～115 (119)	+, r^2 = 0.985 43～358 (315)
DOP	+, r^2 = 0.839 −122～901 (1023)	+, r^2 = 0.877 −209～325 (534)	+, r^2 = 0.985 −31～637 (668)	−, r^2 = 0.983 13～−345 (358)	−, r = 0.956 91～−31 (122)
PCDP	−, r^2 = 0.906 −16～−588 (572)	+, r^2 = 0.938 −157～1913 (2070)	+, r^2 = 0.938 88～1125 (1037)	−, r = 0.113 −72～−110 (38)	−, r = 0.687 −193～−602 (409)

[a] Concentration-dependent frequency shifts decreased (−) or increased (+) according to the electroactive materials. The concentrations of taste substances (NaCl, sucrose, citric acid and MSG) ranged from 5×10^{-4} to 5×10^{-1} M, whereas those of caffeine from 5×10^{-6} to 5×10^{-3} M.

라. 이온전극을 이용한 맛 센서 시스템의 감응특성

10종의 인공지질막 및 이온담체막을 casting법에 의하여 제조한 후 상용의 Phillips 전극 감응부에 부착하여 맛 센서 시스템을 구성하였다. 이 때, 맛물질의 농도변화에 대응하는 막전위를 측정하여 Fig. 16과 같은 결과를 얻었다.

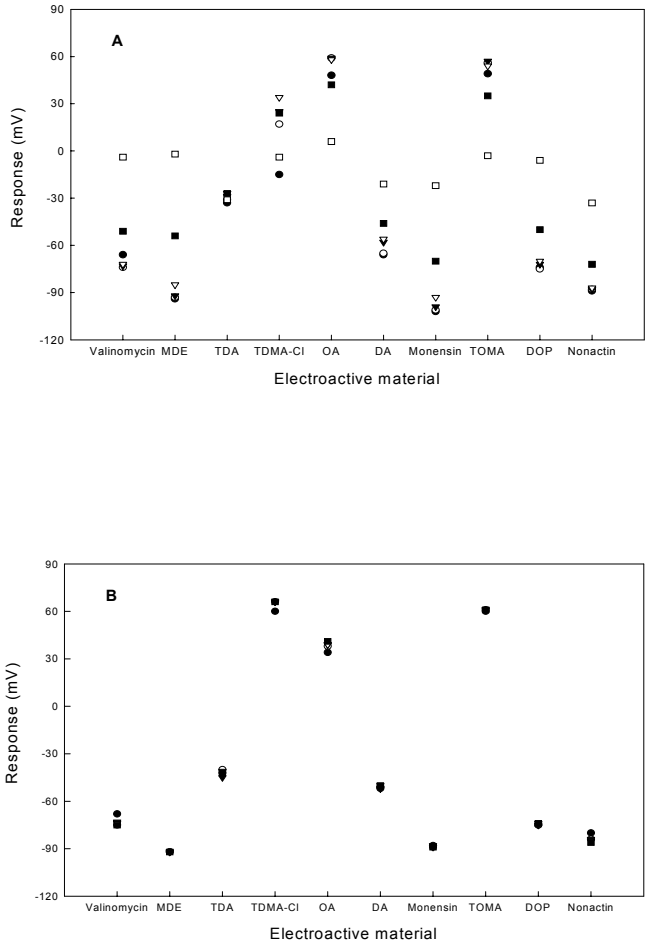
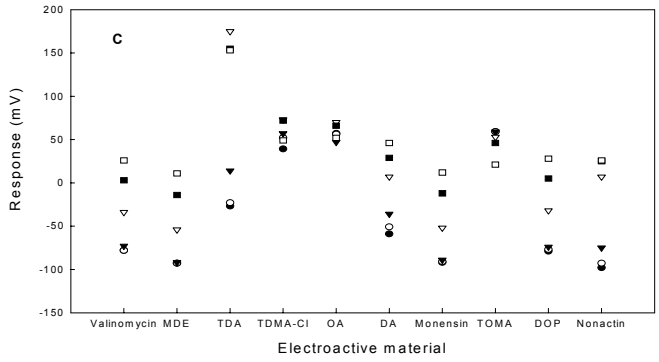
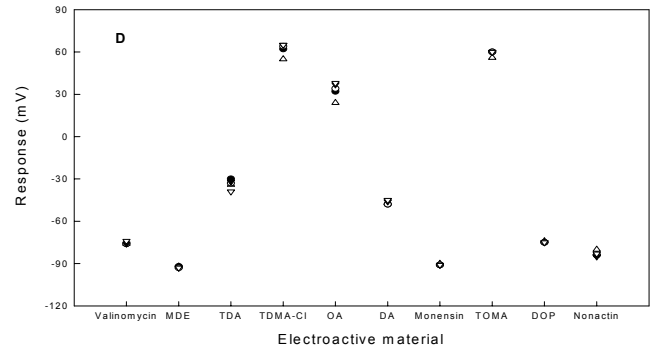


Fig. 16. Responses of the ionic electrode taste sensor having polymer membranes of various electroactive materials. Taste substances. A, NaCl; B, sucrose; C, citric acid; D, caffeine; E, MSG. Taste substance concentrations. △, 10^{-6} M; ●, 10^{-5} M; ○, 10^{-4} M; ▼, 10^{-3} M; ▽, 10^{-2} M; ■, 10^{-1} M; □, 1 M.





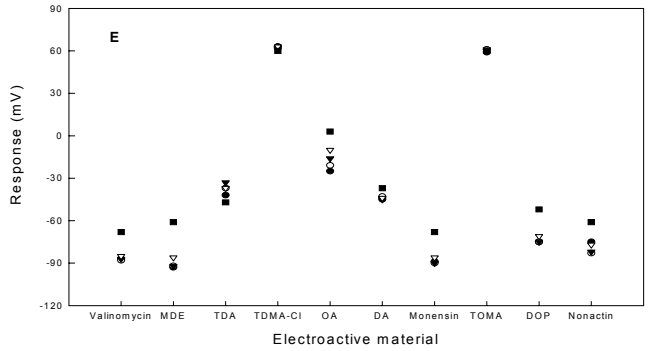


Fig. 16. Continued.

고분자막을 Philips 전극에 부착하여 막 전위를 측정하고 전위값의 변화량을 계산하였다 (Table 7). 그 결과, 식염, 설탕, 구연산, caffeine, MSG에 대한 고분자막의 종류별 전위값의 변화량은 각각 −31~25, 1~10, −13~106, −1~13, 1~15 mV 범위에 존재하였으며 이 결과는 침상 미세전극형 맛 센서에서와 같이 식염 및 구연산에 대하여 센서의 감응성이 우수함을 보여준다.

Table 7. Concentration-dependent responses of the ionic electrode taste sensor

Electroactive material	Potential change[a] (ΔmV)				
	NaCl (salty)	Sucrose (sweet)	Citric acid (sour)	Caffeine (bitter)	MSG (*umami*)
DA	20	2	70	1	1
OA	−17	5	14	13	15
TOMA	−18	1	−13	4	2
DOP	25	1	84	−1	4
DOP : TOMA 3 : 7	−31	10	62	7	4
DOP : TOMA 5 : 5	21	9	60	5	14
DOP : TOMA 8 : 2	10	9	106	6	7

[a] The concentrations of taste substances (NaCl, sucrose, citric acid and MSG) ranged from 10^{-5} to 10^{-1} M, whereas those of caffeine from 10^{-6} to 10^{-3} M.

마. 맛 평가 시스템을 위한 고분자막의 선택

Bench-scale 맛 평가시스템에 장착할 전극과 고분자막을 선정하기 위하여 3가지 형태의 맛 센서를 제작하고 맛성분 농도에 따른 감응특성을 측정하였다.

한가지 고분자막이 단일 맛성분에만 감응하는 것이 아니므로 단일 맛성분에 대한 감응도가 우수하다고 해서 이에 따른 선택은 무리가 있으므로 특정 맛성분을 감지할 수 있는 고분자막을 선택하기 위해서는 이들의 감응도 변화정도 (ΔmV, ΔHz)와 상관관계 (r, r^2) 및 감응반응의 방향성 (+, −)까지도 고려해야 실제로 단일 맛성분 또는 복합 맛성분을 평가해 낼 수 있을 것으로 사료되었다. 그리하여 고분자막 가운데 개별 맛성분에 대한 감응도가 우수한 것을 선택한 결과를 Table 8에 요약하였으며 이를 근거로 하여 가장 적합한 고분자막을 선정해야 할 것으로 사료된다.

1) 침상 미세전극형 맛 센서

짠맛의 경우 DOP와 TOMA의 5 : 5 혼합막, DA막, PCDP막은 식염에 대한 감응성이 우수할 뿐만 아니라 다른 맛성분에 대해서는 그 감응도가 매우 낮으므로 식염에 대한 선택성이 우수한 것으로 나타나 짠맛 평가를 위한 고분자막으로 모두 적당할 것으로 판단된다. 그러나 다른 맛성분과 감응성을 함께 고려해 본 결과 DOP : TOMA의 5 : 5 혼합막이 가장 적합할 것으로 예상된다.

단맛의 경우 OA막이 다른 막보다 감응성이 우수하고 다른 맛성분에 대해서는 구연산에 대해 감응성이 우수하나 감응 방향성이 서로 반대이므로 문제가 되지 않으나 식염에 대하여는 비슷한 정도의 감응성을 나타내는 것을 고려할 필요가 있을 것으로 사료되었다.

신맛의 경우 DOP막이 비교적 감응성이 좋은 반면 다른 맛성분에 대해서는 감응성이 매우 낮게 나타났으며 식염에 대해 감응성이 있으나 감응 방향성이 반대이므로 DOP막도 구연산에 대해 선택성이 있는 것으로 판단된다. OA막의 경우는 감응성이 우수하나 설탕에 대한 감응성이 우수하여 신맛에 적용하는 것보다 단맛성분에 적용하는 것이 바람직할 것으로 여겨진다. TOMA막의 경우도 감응성은 우수하나 식염에 대해서 그 감응방향과 감응정도가 비슷하여 적합하지 않을 것으로 판단된다.

쓴맛의 경우 cholesterol막과 PCDP막이 감응성이 우수한 것으로 나타났는데 다른 맛성분에 대한 감응성을 살펴보면 cholesterol막은 신맛에 대해 감응방향이 −로 서로 같으며 PCDP막은 짠맛에 대해 감응방향이 같은 것으로 나타났다. 이 경우 미지시료의 맛

성분을 평가할 때 일반적으로 쓴맛과 어우러지기 힘든 맛이 어느 맛인지를 알아낸 후 고분자막을 결정하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

감칠맛의 경우 DOP : TOMA = 3 : 7 혼합막이 감응성이 우수하며 감응 방향성은 −인데 이 막의 경우 다른 맛성분에 대해서는 쓴맛을 제외하고는 모두 + 방향을 나타내었으므로 감칠맛에 대해 매우 선택적으로 작용할 것으로 판단되었다. TOMA : DOP = 5 : 5 혼합막의 경우는 감응성은 우수하나 짠맛에 대하여 감응방향이 같고 이 맛에 대해 감응성이 우수하므로 DOP : TOMA = 3 : 7 혼합막의 경우가 더 적합할 것으로 여겨진다.

2) 수정진동자 전극 맛 센서

짠맛의 경우 DA막, DOP막, PCDP막이 감응성이 우수한 것으로 나타났는데, DOP막은 쓴맛에 대하여 매우 선택적이고 DA막은 신맛에 대해서도 선택성이 있으나 짠맛의 경우 신맛과 감응방향이 다르므로 선택성이 있는 것으로 보이며, 짠맛과 같은 방향성을 보이는 단맛과 감칠맛의 경우 짠맛의 감응도에 비해 1/3 정도의 감응성을 보여 다른 막보다는 DA막이 적합할 것으로 보인다.

단맛의 경우 OA막, PCDP막이 감응성이 우수하였으며 OA막은 신맛과 감칠맛의 경우에 같은 감응 방향성을 나타내어 고려해 보아야 할 것으로 사료되었다. PCDP막은 신맛의 경우에만 같은 감응 방향성을 나타내었으며 그 감응성이 단맛의 감응성에 대해 절반 정도로 나타나 단맛을 감지하는 지질막은 PCDP막이 가장 적합할 것으로 판단된다.

신맛의 경우 DA막이 감응성도 우수할 뿐만 아니라 쓴맛을 제외한 다른 맛성분에 대하여 감응 방향성이 반대로 나타났다. 같은 방향성을 지닌 쓴맛은 그 감응도가 매우 작은 편이라 신맛을 감지하는 지질막으로는 DA막이 가장 적합할 것으로 판단된다.

쓴맛의 경우 DOP막이 감응성이 우수할 뿐만 아니라 감응 방향성도 다른 맛성분에 대하여 모두 반대방향으로 나타나 쓴맛을 평가하는데 매우 선택적인 것으로 나타났다.

감칠맛의 경우 각각의 감응성은 물론 비교적 상관계수도 높은 편이나 다른 맛성분과 비교해 볼 때 뚜렷한 선택성이 없어 고분자막을 선택하는데 어려움이 있었다.

Table 8. Selection of the electroactive materials for the taste sensors

Taste substance	Recommended electroactive material			
	Solid-state taste sensor	Correlation coefficient (r, r^2) (ΔmV)	QCM taste sensor	Correlation coefficient (r, r^2) (ΔHz)
NaCl (salty)	DOP : TOMA = 5 : 5[a]	r^2 = 0.962 (58.6)	DA[a]	r^2 = 0.995 (−1656)
	DA	r = 0.938 (43.3)	DOP	r^2 = 0.839 (1023)
	PCDP	r = 0.959 (50.0)	PCDP	r^2 = 0.906 (−572)
	Cholesterol	r = 0.937 (42.4)		
Sucrose (sweet)	OA[a]	r^2 = 0.989 (10.0)	PCDP[a]	r^2 = 0.938 (2070)
	DA	r^2 = 0.682 (10.0)	OA	r = 0.902 (1293)
Citric acid (sour)	DOP[a]	r^2 = 0.938 (−34.3)	DA[a]	r^2 = 0.994 (978)
	Cholesterol	r^2 = 0.959 (−22.7)	PCDP	r^2 = 0.938 (1037)
	OA	r^2 = 0.450 (-41.7)	TOMA	r = 0.965 (439)
	TOMA	r^2 = 0.440 (31.7)		
Caffeine (bitter)	Cholesterol[a]	r^2 = 0.959 (−10.0)	DOP[a]	r^2 = 0.983 (−358)
	PCDP	r = 0.953 (10.0)		
MSG (*umami*)	DOP : TOMA = 3 : 7[a]	r^2 = 0.977 (−30.0)	DA	r^2 = 0.945 (−569)
	DOP : TOMA = 5 : 5	r = 0.827 (26.7)	OA	r^2 = 0.972 (555)
			DOP	r = 0.956 (−122)

[a] Bold letters mean the recommended electroactive materials for respective taste substances. The correlated ranges for the solid-state and QCM taste sensor were from 10^{-5} to 10^{-1} M and from 5×10^{-4} to 5×10^{-1} M, respectively.

바. 맛 센서 신호의 비선형성 분석

단맛, 짠맛, 신맛, 쓴맛, 감칠맛을 기본 맛으로 하였을 때 침상 미세전극 맛 센서에 사용된 14종의 전극을 대상으로 각각의 기본 맛에 대한 전극의 전위반응을 분석하여 유용성이 양호한 전극막을 선발하고자 하였다. 맛 센서의 비선형성을 배제하기 위하여 다음과 같은 기준에 의해 전극을 선발하였다.

- 각 기본 맛에 대한 전극의 선형성 분석: 하나의 전극이 5종의 기본 맛에 대해서 개별적으로 선형성을 보이는지 여부
- 5종의 기본 맛에 대한 전극의 상호의존성 분석: 특정한 기본 맛에 대해서 선형성을 보이는 전극이 다른 기본 맛에 대해서도 유사한 반응을 보여 2종 이상의 기본 맛들에 대한 상호의존성을 가지는지 여부

본 연구에서 자체 제작된 14종의 센서에 대한 전위차 반응을 분석하였다. 이 때, 14종의 센서에 사용된 고분자막의 전기활성물질은 Table 1에 표시되어 있는 바와 같다. 먼저 상관분석을 이용하여 농도와 전위값 사이의 선형성을 분석하여 Table 9에서 Table 13에 나타내었다.

Table 9. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on NaCl (concentration range: 0.00001～0.1 M)

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
-0.5598	0.9289*	0.4999	0.4320	0.8858*	0.4458	0.4357
(0.3265)	(0.0225)	(0.3911)	(0.4676)	(0.0456)	(0.4518)	(0.4634)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
0.2873	0.5821	0.3716	0.6345	0.9145*	0.8328+	0.5691
(0.6393)	(0.3031)	(0.5380)	(0.2502)	(0.0296)	(0.0800)	(0.3167)

Note. 1) *: significant at the significant level of 0.05.
2) +: significant at the significant level of 0.10.
3) ( ): represents the significant probability.

Table 10. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on sucrose (concentration range: 0.00001～0.1 M)

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.5661	-0.1086	-0.6716	0.1606	0.7872	0.5302	0.5516
(0.3198)	(0.8620)	(0.2144)	(0.7964)	(0.1140)	(0.3581)	(0.3352)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
0.8189^{+}	0.6478	0.1604	0.3763	0.5191	0.6915	0.5125
(0.0900)	(0.2373)	(0.7966)	(0.5324)	(0.3701)	(0.1959)	(0.3773)

Note. 1) $^{+}$: significant at the significant level of 0.10.
2) ( ): represents the significant probability.

Table 11. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on citric acid (concentration range: 0.00001～0.1 M)

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
-0.0180	0.8192^{+}	0.1677	-0.7072	0.7420	0.0674	0.8003
(0.9770)	(0.0898)	(0.7875)	(0.1816)	(0.1511)	(0.9143)	(0.1039)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
-0.1361	-0.4202	-0.0825	-0.4944	-0.4962	0.0351	-0.2245
(0.8272)	(0.4812)	(0.8951)	(0.3972)	(0.3952)	(0.9553)	(0.7166)

Note. 1) $^{+}$: significant at the significant level of 0.05.
2) ( ): represents the significant probability.

Table 12. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on MSG (concentration range: 0.00001～0.1 M)

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.7622	0.7612	0.7882	0.4994	0.8296^{+}	-0.5278	0.9327*
(0.1341)	(0.1350)	(0.1132)	(0.3917)	(0.0822)	(0.3607)	(0.0207)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
0.2189	0.6514	0.8535^{+}	0.5998	0.7810	0.0729	0.5762
(0.7235)	(0.2336)	(0.0658)	(0.2849)	(0.1189)	(0.9073)	(0.3092)

Note. 1) *: significant at the significant level of 0.05.
2) $^{+}$: significant at the significant level of 0.10.
3) ( ): represents the significant probability.

Table 13. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on caffeine (concentration range: 0.000001～0.001 M)

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.0297	0.5706	-0.0546	0.9348^{+}	0.7893	-0.5011	0.9866*
(0.9703)	(0.4294)	(0.9454)	(0.0652)	(0.2107)	(0.4988)	(0.0134)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
-0.1040	-0.9871*	0.6982	0.3727	0.9612*	0.9962**	-0.0143
(0.8960)	(0.0130)	(0.3018)	(0.6273)	(0.0388)	(0.0038)	(0.9857)

Note. 1) **: significant at the significant level of 0.01.
2) *: significant at the significant level of 0.05.
3) $^{+}$: significant at the significant level of 0.10.
4) ( ): represents the significant probability.

한편, 비평형 열역학 (non-equilibrium thermodynamics)에서 압력과 온도가 일정할 때 물질의 농도에 따른 electrochemical potential의 관계식은 다음과 같이 주어진다.

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P,\,T} = \mu_A^0(P,\,T) + RT\ln(c_A)$$

여기서, μ_A : electrochemical potential

c_A : 임의의 맛성분 농도

위와 같은 관계식을 맛 센서의 전극에서 일어나는 농도와 전위값의 관계에 적용하여 농도를 log scale로 변환한 후 전위값과의 상관을 분석하였다. 그 결과는 Table 14에서 Table 18까지에 표시되어 있다.

Table. 14. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on NaCl (concentration range: 0.00001～0.1 M) at log scale

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
-0.6670	0.9232*	0.9197*	0.8340+	0.9728**	0.7345	0.8139+
(0.2160)	(0.0252)	(0.0270)	(0.0791)	(0.0054)	(0.1576)	(0.0937)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
0.7092	0.9246*	0.8121+	0.9599**	0.9247*	0.9722**	0.8980*
(0.1798)	(0.0246)	(0.0950)	(0.0096)	(0.0245)	(0.0055)	(0.0385)

Note. 1) **: significant at the significant level of 0.01.
2) *: significant at the significant level of 0.05.
3) +: significant at the significant level of 0.10.
4) ( ): represents the significant probability.

Table 15. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on sucrose (concentration range: 0.00001～0.1 M) at log scale

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.9544*	0.5003	-0.0386	-0.4866	0.8949*	0.7016	0.8283+
(0.0116)	(0.3907)	(0.9509)	(0.4058)	(0.0403)	(0.1867)	(0.0832)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
0.7796	0.4367	-0.4127	-0.2631	0.9054*	0.9036*	0.6571
(0.1200)	(0.4622)	(0.4899)	(0.6690)	(0.0345)	(0.0354)	(0.2282)

Note. 1) *: significant at the significant level of 0.05.
2) +: significant at the significant level of 0.10.
3) ( ): represents the significant probability.

Table 16. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on citric acid (concentration range: 0.00001～0.1 M) at log scale

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.1523	0.9425*	0.3583	-0.3985	0.9756**	0.4833	0.8968*
(0.8069)	(0.0164)	(0.5538)	(0.5063)	(0.0046)	(0.4095)	(0.0392)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
-0.0327	-0.0942	0.1476	-0.2931	-0.0964	0.5980	-0.2364
(0.9583)	(0.8802)	(0.8128)	(0.6323)	(0.8774)	(0.2868)	(0.7019)

Note. 1) **: significant at the significant level of 0.01.
2) *: significant at the significant level of 0.05.
3) ( ): represents the significant probability.

Table 17. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on MSG (concentration range: 0.00001～0.1 M) at log scale

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.6215	0.7531	0.8843*	0.4454	0.8649+	-0.8010	0.8774+
(0.2631)	(0.1417)	(0.0464)	(0.4523)	(0.0584)	(0.1033)	(0.0506)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
-0.4622	0.5102	0.6934	0.2581	0.6825	-0.4597	0.0630
(0.4332)	(0.3778)	(0.1941)	(0.6750)	(0.2042)	(0.4361)	(0.9199)

Note. 1) *: significant at the significant level of 0.05.
2) +: significant at the significant level of 0.10.
3) ( ): represents the significant probability.

Table 18. Correlation coefficients and significant probability of the electrodes on caffeine (concentration range: 0.000001～0.001 M) at log scale

Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6	Electrode 7
0.1948	0.1667	-0.5258	0.5744	0.9947**	-0.1546	0.8841
(0.8052)	(0.8333)	(0.4742)	(0.4256)	(0.0053)	(0.8454)	(0.1160)
Electrode 8	Electrode 9	Electrode 10	Electrode 11	Electrode 12	Electrode 13	Electrode 14
0.0811	-0.9043+	0.4863	0.2565	0.6745	0.8664	-0.5412
(0.9189)	(0.0957)	(0.5137)	(0.7435)	(0.3255)	(0.1336)	(0.4588)

Note. 1) **: significant at the significant level of 0.01.
2) +: significant at the significant level of 0.10.
3) ( ): represents the significant probability.

Table 9에서 Table 18까지의 결과를 종합화하여 각 기본 맛에 대해서 유의한 선형성을 보인 전극들을 다음의 Table 19에 나타내었다.

Table 19. Electrodes which showed linear responses against 5 basic tastes

Basic taste (substance)	Electrode with linear response	
	Sensor output	Natural log scale
Salty taste (NaCl)	Electrode 2* Electrode 5* Electrode 12* Electrode 13+	Electrode 2* Electrode 3* Electrode 4+ Electrode 5** Electrode 7+ Electrode 9* Electrode 10+ Electrode 11** Electrode 12* Electrode 13** Electrode 14*
Sweet taste (sucrose)	Electrode 8+	Electrode 1* Electrode 5* Electrode 7+ Electrode 12* Electrode 13*
Sour taste (citric acid)	Electrode 2+	Electrode 2* Electrode 5** Electrode 7*
Umami (MSG)	Electrode 5+ Electrode 7* Electrode 10+	Electrode 3* Electrode 5+ Electrode 7+
Bitter taste (caffeine)	Electrode 4+ Electrode 7* Electrode 9* Electrode 12* Electrode 13**	Electrode 5** Electrode 9+

+: electrode with linear response at the significant level of 0.10.

*: electrode with linear response at the significant level of 0.05.

**: electrode with linear response at the significant level of 0.01.

Table 19에서 보는 바와 같이 5종의 기본 맛을 개별적으로 측정하는 데 유용하게 사용될 수 있는 전극은 매우 다양한 것으로 나타났다. 짠맛의 측정을 위해서는 모두 11종의 전극들이 사용될 수 있는 것으로 분석되었다. 또한, 단맛과 쓴맛을 측정하는 데에는 각각 6종의 전극들이 사용될 수 있으며, 감칠맛과 신맛에는 각각 4종 및 3종의 전극들이 사용될 수 있는 것으로 나타났다.

그러나, 2종 이상의 기본 맛이 혼합되어 있는 복합 맛을 측정하는 데에는 Table 19에 표시된 전극들이 모두 사용되기는 어려울 것이다. 그 이유는 서로 다른 맛에 대해서 유사한 반응특성을 가지는 전극은 복합 맛에서 각각의 기본 맛에 대한 반응을 독립적으로 모니터링하기 어렵기 때문이다. 이러한 문제점을 검토하기 위하여 Table 19에서 선택된 전극들을 대상으로 하여 각 기본 맛에 대해 유의한 반응을 보인 전극들 사이의 상호의존성을 공상관을 이용하여 분석하였다. Table 20에서 Table 24까지는 동일한 기본 맛에 대해서 여러 가지 전극들 사이의 상관을 나타낸 것이다.

Table 20. Correlation coefficients and significant probability between electrodes on salty taste

	Electrode										
	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 7	Type 9	Type 10	Type 11	Type 12	Type 13	Type 14
Type 2	1										
Type 3	0.7177 (0.1722)	1									
Type 4	0.6332 (0.2514)	0.8079 (0.0981)	1								
Type 5	0.9702 (0.0061)	0.8266 (0.0844)	0.7614 (0.1347)	1							
Type 7	0.6144 (0.2701)	0.9578 (0.0103)	0.6214 (0.2632)	0.7256 (0.1652)	1						
Type 9	0.7641 (0.1325)	0.9876 (0.0017)	0.7326 (0.1591)	0.8857 (0.0643)	0.9738 (0.0051)	1					
Type 10	0.5763 (0.3091)	0.9718 (0.0057)	0.6889 (0.1983)	0.7054 (0.1832)	0.9915 (0.0009)	0.9674 (0.0070)	1				
Type 11	0.7980 (0.1056)	0.9728 (0.0054)	0.8666 (0.0573)	0.9095 (0.0322)	0.9012 (0.0367)	0.9655 (0.0076)	0.9133 (0.0302)	1			
Type 12	0.9754 (0.0046)	0.7801 (0.1195)	0.5815 (0.3037)	0.9654 (0.0077)	0.7344 (0.1576)	0.8432 (0.0727)	0.6842 (0.2026)	0.8383 (0.0761)	1		
Type 13	0.9530 (0.0121)	0.8802 (0.0489)	0.6844 (0.2024)	0.9718 (0.0056)	0.8242 (0.0861)	0.9207 (0.0264)	0.7924 (0.1099)	0.9140 (0.0299)	0.9822 (0.0028)	1	
Type 14	0.7516 (0.1429)	0.9703 (0.0061)	0.6573 (0.2280)	0.8273 (0.0839)	0.9795 (0.0035)	0.9936 (0.0006)	0.9630 (0.0085)	0.9310 (0.0215)	0.8430 (0.0729)	0.9155 (0.0291)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 21. Correlation coefficients and significant probability between electrodes on sweet taste

	Electrode					
	Type 1	Type 5	Type 7	Type 8	Type 12	Type 13
Type 1	1					
Type 5	0.8623 (0.0600)	1				
Type 7	0.9042 (0.0351)	0.9333 (0.0204)	1			
Type 8	0.7249 (0.1659)	0.9702 (0.0061)	0.8773 (0.0506)	1		
Type 12	0.8977 (0.0386)	0.8055 (0.0999)	0.7644 (0.1323)	0.6497 (0.2353)	1	
Type 13	0.9244 (0.0247)	0.9794 (0.0035)	0.9815 (0.0030)	0.9245 (0.0246)	0.8124 (0.0947)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 22. Correlation coefficients and significant probability between electrodes on sour taste

	Electrode		
	Type 2	Type 5	Type 7
Type 2	1		
Type 5	0.9771 (0.0041)	1	
Type 7	0.9767 (0.0043)	0.9226 (0.0255)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 23. Correlation coefficients and significant probability between electrodes on *umami*

	Electrode			
	Type 3	Type 5	Type 7	Type 10
Type 3	1			
Type 5	0.9953 (0.0004)	1		
Type 7	0.9560 (0.0110)	0.9739 (0.0050)	1	
Type 10	0.9253 (0.0242)	0.9531 (0.0121)	0.9429 (0.0162)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 24. Correlation coefficients and significant probability between electrodes on bitter taste

	Electrode					
	Type 4	Type 5	Type 7	Type 9	Type 12	Type 13
Type 4	1					
Type 5	0.5345 (0.4665)	1				
Type 7	0.8872 (0.1128)	0.8640 (0.1359)	1			
Type 9	-0.8677 (0.1322)	-0.8771 (0.1229)	-0.9945 (0.0054)	1		
Type 12	0.9848 (0.0151)	0.6483 (0.3516)	0.9412 (0.0587)	-0.9166 (0.0833)	1	
Type 13	0.9062 (0.0937)	0.8380 (0.1619)	0.9964 (0.0035)	-0.9963 (0.0037)	0.9472 (0.0528)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

이상의 결과를 토대로 하여 각각의 기본 맛을 감지할 수 있는 한편 다른 맛의 영향이 배제될 수 있는 전극을 선택하여 종합 맛의 감지를 위한 전극들의 집단을 형성하도록 해야 한다. 이러한 목적을 달성하기 위해서는 동일한 전극에 대해서 각 기본 맛의 반응이 상호의존성을 가지는 지 분석할 필요가 있다. 여기서는 전극 1과 전극 6을 제외하고 12종의 전극을 사용하여 동일한 전극에 대해서 4가지 기본 맛의 반응이 상호의존성을 가지는 지를 분석하여 Table 25부터 Table 36까지에 나타내었다.

Table 25. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 2

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.1790 (0.7733)	1		
Citric acid	0.9672 (0.0071)	0.3743 (0.5348)	1	
MSG	0.7730 (0.1253)	0.4120 (0.4906)	0.7924 (0.1099)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 26. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 3

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.2340 (0.7048)	1		
Citric acid	0.6023 (0.2824)	0.0142 (0.9818)	1	
MSG	0.7146 (0.1749)	-0.1583 (0.7992)	0.0678 (0.9136)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 27. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 4

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	-0.6618 (0.2237)	1		
Citric acid	-0.3889 (0.5175)	-0.4331 (0.4663)	1	
MSG	0.6872 (0.1997)	-0.0250 (0.9682)	-0.7961 (0.1070)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 28. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 5

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.9193 (0.0271)	1		
Citric acid	0.9398 (0.0175)	0.8759 (0.0515)	1	
MSG	0.9197 (0.0269)	0.9787 (0.0037)	0.8080 (0.0980)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 29. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 7

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.5196 (0.3695)	1		
Citric acid	0.4741 (0.4198)	0.8571 (0.0634)	1	
MSG	0.5135 (0.3762)	0.8148 (0.0929)	0.9237 (0.0250)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 30. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 8

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.1395 (0.8229)	1		
Citric acid	0.6193 (0.2652)	-0.5217 (0.3673)	1	
MSG	-0.6722 (0.2138)	-0.0212 (0.9729)	-0.1284 (0.8369)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 31. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 9

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.0752 (0.9042)	1		
Citric acid	-0.2171 (0.7257)	0.0754 (0.9040)	1	
MSG	0.1936 (0.7550)	0.9690 (0.0065)	-0.0517 (0.9342)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 32. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 10

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	-0.4821 (0.4108)	1		
Citric acid	0.1927 (0.7562)	0.1310 (0.8336)	1	
MSG	0.2556 (0.6780)	-0.2022 (0.7443)	-0.4403 (0.4581)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 33. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 11

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	-0.4484 (0.4487)	1		
Citric acid	-0.2040 (0.7421)	-0.0892 (0.8865)	1	
MSG	0.2090 (0.7358)	0.2377 (0.7002)	-0.9271 (0.0233)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 34. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 12

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.7530 (0.1417)	1		
Citric acid	-0.1536 (0.8052)	0.0640 (0.9185)	1	
MSG	0.6595 (0.2259)	0.4083 (0.4949)	-0.7055 (0.1831)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 35. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 13

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.8013 (0.1031)	1		
Citric acid	0.5752 (0.3103)	0.3348 (0.5817)	1	
MSG	-0.4334 (0.4659)	-0.2052 (0.7405)	-0.8844 (0.0463)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

Table 36. Correlation coefficients and significant probability of 4 basic taste responses against electrode 14

	Electrode			
	NaCl	Sucrose	Citric acid	MSG
NaCl	1			
Sucrose	0.2828 (0.6447)	1		
Citric acid	0.1445 (0.8166)	-0.7706 (0.1272)	1	
MSG	-0.3010 (0.6226)	0.4727 (0.4213)	-0.4246 (0.4760)	1

Note. ( ): represents the significant probability.

종합적으로, Table 9에서 Table 36까지의 결과를 토대로 각 기본 맛에 대해서는 선형적 반응이 가장 우수하면서 다른 기본 맛에 대해서는 독립적인 반응을 보인 전극을 선발하게 되면 종합 맛을 감지하는 맛 센서로서의 구성요소가 될 수 있다.

제 2 절 Bench-scale 맛 평가시스템을 이용한 모델 맛성분 분석 및 신호의 상관성 분석과 맛 인식 신호처리 시스템 구성

1. 재료 및 방법

가. 전극상으로의 고분자막 장착기법 확립

제1절에서 연구하였던 맛 센서 전극 (고형상 침상 미세전극, 수정진동자 전극, 이온전극) 중 고형상 침상 미세전극을 이용하여 맛 평가시스템을 구성하였으며 기본 맛성분에 대한 시스템 신호의 비선형성 분석을 통하여 선발된 고분자막을 장착한 맛 센서를 제작하였다. 금속선 형태의 고형상 침상 미세전극은 0.5 mm 직경의 백금선과 은선을 전선에 soldering하여 제조하였으며 은선의 경우는 백금선 cathode에 대하여 0.1 M HCl 용액에서 20 μA로 2~3시간 전기분해 하였다. 고분자막을 개별전극에 장착하기 위하여 dip coating 방법을 사용하여 고분자지지체, 가소제, 전기활성물질을 1 : 1.25 : 1의 일정한 배합비율로 섞은 칵테일 용액에 전극을 담근 후 건조하는 과정을 3~4회 반복하여 주었다. 2차년도에서 선정하여 사용한 전기활성물질은 다음과 같다 (Table 37).

Table 37. Electroactive materials selected for the solid-state taste sensor

No.	Electroactive material
1	OA (oleylamine)
2	DA (decyl alcohol)
3	TOMA (tri-*n*-octylmethylammonium chloride)
4	DOP (dioctylphosphate)
5	PCDP (DL-phosphatidylcholine dipalmitoyl)
6	DOP : TOMA = 5 : 5
7	Cholesterol
8	Valinomycin
9	Nonactin
10	MDE (monensin decyl ester)

나. Bench-scale 맛 평가시스템 구성

금속선 형태의 고형상 침상 미세전극을 변환기로 하고 potentiostat를 검출기로 하는 bench-scale 맛 평가시스템을 백금선과 은/염화은선을 각각 작용극과 참조극으로 하여 구성하였다. 이 때, 반응 cell 내의 바탕용액은 1 mM KCl로 하였으며 바탕용액에 각각의 전극을 담갔을 때와 시료용액을 주입함으로써 나타나는 전위값의 변화량 (ΔmV)을 관찰하였다. 검출기에 나타나는 전위값은 TOA사의 electronic recorder (model EPR 3511)에 의하여 기록하였으며 recorder의 감도는 500 mV로 하였다.

다. 맛 인식 신호처리 시스템 구성

본 연구개발의 궁극적 목적인 다채널 맛 평가시스템 개발에 필요한 맛 인식 신호처리 시스템을 구성하였다. 이를 위하여 막 전위차 증폭기의 개발, 맛 인식 software 작성, 모델 맛성분을 이용한 계측시스템의 성능평가를 행하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 기본 맛성분에 대한 분석

1차년도에서 고분자막의 조성 및 배합비율을 설정한 후 다양한 고분자막을 제조하여 이들이 각각의 맛물질에 대하여 나타내는 감응성을 살펴보았다. 그 결과를 바탕으로 기본 맛물질에 대하여 우수한 감응성을 나타낸 고분자막을 선정하였다 (Table 38).

Table 38. Electroactive materials having good correlation with taste substances

Taste substance	Electroactive material	Correlation
NaCl	Valinomycin	**[1]
	MDE	**[1]
	DA	*[1]
Sucrose	OA	*[1]
	MDE	*[1]
Citric acid	Cholesterol	*[2]
	DOP	*[2]
	Nonactin	*[2]
Caffeine	Cholesterol	**[2]
	PCDP	+[2]
		**[1]
MSG	TOMA : DOP = 5 : 5	*[2]
	TOMA	*[1]

[1] log scale; [2] sensor output; +, significant level of 0.10; *, significant level of 0.05; **, significant level of 0.01.

나. 두가지 복합 맛성분에 대한 분석

1) 식염 기본 맛에 첨가하여 제조한 복합 맛 용액의 감응성

앞서 Table 38에서 설정한 전극에 있어서 기본 맛물질에 대해 우수한 상관성을 나타낸 고분자막을 토대로 하여 각각의 기본 맛물질 일정농도 (10^{-2} M)에 다른 맛물질을 저농도 (10^{-4} M)와 고농도 (10^{-2} M)의 두가지 농도로 각각 혼합하여 복합 맛 모델용액을

제조한 후 이들 복합 맛물질에 대한 감응성을 살펴보았다. 먼저 식염 10^{-2} M 농도에 대한 감응도를 측정한 후 각각의 다른 맛을 혼합하고 valinomycin막이 나타내는 감응성을 측정하였다. 설탕, MSG, caffeine에 대해서는 기본 맛성분인 식염에 대한 감응성과 거의 차이를 나타내지 않았으나 구연산에 대해서는 28.3~57.5%의 감응성 차이를 보여주었다. 따라서 valinomycin막의 경우 sucrose, MSG, caffeine 등이 혼합되어 있는 맛 용액의 경우에도 식염에 대한 감응성이 우수함을 알 수 있었다 (Table 39-1).

Table 39-1. Responses of NaCl added with different taste substances to valinomycin membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
NaCl	10^{-2}	-	-	20	
		Sucrose	10^{-4}	20	0
			10^{-2}	20	0
NaCl	10^{-2}	-	-	23.3	
		Citric acid	10^{-4}	16.7	-28.3
			10^{-2}	36.7	+57.5
NaCl	10^{-2}	-	-	21.3	
		MSG	10^{-4}	21.3	0
			10^{-2}	22.7	+6.6
NaCl	10^{-2}	-	-	21.3	
		Caffeine	10^{-5}	21.3	0
			10^{-3}	21.3	0

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

MDE막의 경우에는 다른 맛성분 10^{-4} M 농도에서는 식염에 대한 감응도에 크게 영향을 미치지 않았으나 10^{-2} M의 농도에서는 감응도가 크게 변화하였으며 구연산의 경우 기본 감응도보다 100% 증가한 감응도를 보여주었다 (Table 39-2).

Table 39-2. Responses of NaCl added with different taste substances to MDE membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
NaCl	10^{-2}	-	-	23.3	
		Sucrose	10^{-4}	20	-14.2
			10^{-2}	19	-18.5
NaCl	10^{-2}	-	-	20	
		Citric acid	10^{-4}	26.7	+33.5
			10^{-2}	40	+100
NaCl	10^{-2}	-	-	20	
		MSG	10^{-4}	18.3	-9.5
			10^{-2}	6.7	-66.5
NaCl	10^{-2}	-	-	21.7	
		Caffeine	10^{-5}	25	+15.2
			10^{-3}	37.7	+73.7

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

DA막의 경우 설탕, MSG, caffeine 10^{-4} M 농도에서는 20% 이내의 영향을 받는 것으로 나타났으나 설탕 10^{-2} M 농도에서는 107.8% 정도로 감응방향이 바뀌면서 반응하였다 (Table 39-3).

Table 39-3. Responses of NaCl added with different taste substances to DA membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
NaCl	10^{-2}	-	-	21.7	
		Sucrose	10^{-4}	18.3	-15.7
			10^{-2}	-1.7	-107.8
NaCl	10^{-2}	-	-	23.3	
		Citric acid	10^{-4}	31.7	+36.1
			10^{-2}	38.3	+64.4
NaCl	10^{-2}	-	-	25	
		MSG	10^{-4}	20	-20
			10^{-2}	3.3	-86.8
NaCl	10^{-2}	-	-	24	
		Caffeine	10^{-5}	22.3	-7.1
			10^{-3}	19	-20.8

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

2) 설탕 기본 맛에 첨가하여 제조한 복합 맛 용액의 감응성

설탕 기본 맛에 대한 감응도는 다른 맛에 비하여 전위차의 변화가 매우 작게 나타났다. 설탕 기본 맛에 다른 맛 용액을 각각 혼합하여 제조한 두가지 복합 맛 모델용액에 대한 OA막의 감응성을 측정해 본 결과, 복합 맛 용액에서는 전위값의 변화가 나타났으나 기본 맛 자체에 의한 감응이 매우 작아 실제로 단맛만을 선택적으로 감지하는 고분자막을 찾기는 쉽지 않을 것으로 예상된다 (Table 40-1).

Table 40-1. Responses of sucrose added with different taste substances to OA membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		NaCl	10^{-4}	-5	
			10^{-2}	-5	
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		Citric acid	10^{-4}	33.3	
			10^{-2}	60	
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		MSG	10^{-4}	-7	
			10^{-2}	-42.7	
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		Caffeine	10^{-5}	0	
			10^{-3}	5	

[a] Not indicated owing to the control response of zero.

MDE막에 대한 설탕 복합 맛의 감응도는 OA막과 마찬가지로 10^{-4} 및 10^{-2} M의 다른 맛 농도에서 전위값의 변화가 발생하였으며 그 정도는 식염의 경우 가장 큰 것으로 나타났다 (Table 40-2).

Table 40-2. Responses of sucrose added with different taste substances to MDE membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		NaCl	10^{-4}	0	
			10^{-2}	43.3	
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		Citric acid	10^{-4}	13.3	
			10^{-2}	30	
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		MSG	10^{-4}	0	
			10^{-2}	-6.7	
Sucrose	10^{-2}	-	-	0	
		Caffeine	10^{-5}	0	
			10^{-3}	10	

[a] Not indicated owing to the control response of zero.

3) 구연산 기본 맛에 첨가하여 제조한 복합 맛 용액의 감응성

구연산 맛성분에 대하여 cholesterol막의 경우 설탕, caffeine 맛성분에 대하여는 선택성이 매우 우수하였으며 식염 10^{-2} M과 MSG 10^{-2} M 농도의 혼합용액에 대해서 50% 이상의 감응성변화를 보여주었다 (Table 41-1).

Table 41-1. Responses of citric acid added with different taste substances to cholesterol membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Citric acid	10^{-2}	-	-	40	
		NaCl	10^{-4}	43.3	+8.3
			10^{-2}	70	+75
Citric acid	10^{-2}	-	-	27.7	
		Sucrose	10^{-4}	27.7	0
			10^{-2}	27.7	0
Citric acid	10^{-2}	-	-	25	
		MSG	10^{-4}	25	0
			10^{-2}	11.7	-53.2
Citric acid	10^{-2}	-	-	29.3	
		Caffeine	10^{-5}	29.3	0
			10^{-3}	26.7	-8.9

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

구연산 맛성분에 대하여 DOP막이 나타내는 감응성은 설탕, MSG, caffeine 맛성분에 대하여 선택성이 우수하였으며 식염 10^{-2} M 농도에서는 157.5% 감응성이 증가하였다 (Table 41-2).

Table 41-2. Responses of citric acid added with different taste substances to DOP membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Citric acid	10^{-2}	-	-	23.3	
		NaCl	10^{-4}	25	+7.3
			10^{-2}	60	+157.5
Citric acid	10^{-2}	-	-	71.7	
		Sucrose	10^{-4}	71.7	0
			10^{-2}	65	-9.3
Citric acid	10^{-2}	-	-	38.3	
		MSG	10^{-4}	43.3	+13.1
			10^{-2}	31	-19.1
Citric acid	10^{-2}	-	-	35	
		Caffeine	10^{-5}	38.3	+9.4
			10^{-3}	31.7	-9.4

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

구연산 맛성분에 대하여 nonactin막이 나타내는 감응성은 caffeine 10^{-3} M의 농도에서 54.4%의 감응성감소를 보여주었고 식염 10^{-2} M의 농도에서는 91%의 감응성증가를 나타내었으나 그 이외의 다른 맛성분에 대해서는 감응성에 영향을 크게 미치지 않아 선택성이 우수한 것으로 평가되었다 (Table 41-3).

Table 41-3. Responses of citric acid added with different taste substances to nonactin membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Citric acid	10^{-2}	-	-	30	
		NaCl	10^{-4}	32.3	+7.7
			10^{-2}	57.3	+91
Citric acid	10^{-2}	-	-	30.7	
		Sucrose	10^{-4}	30.7	0
			10^{-2}	25.7	-16.3
Citric acid	10^{-2}	-	-	29.3	
		MSG	10^{-4}	29.3	0
			10^{-2}	26	-11.3
Citric acid	10^{-2}	-	-	30.7	
		Caffeine	10^{-5}	30.7	0
			10^{-3}	14	-54.4

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

4) Caffeine 기본 맛에 첨가하여 제조한 복합 맛 용액의 감응성

Caffeine 맛성분에 대하여 cholesterol막이 나타내는 감응성은 식염, 설탕, 구연산에 의해서는 크게 영향받지 않았으나 MSG 10^{-2} M에서는 42.9%의 감응성감소를 보여주었다 (Table 42-1).

Table 42-1. Responses of caffeine added with different taste substances to cholesterol membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Caffeine	10^{-3}	-	-	36.7	
		NaCl	10^{-4}	36.7	0
			10^{-2}	36.7	0
Caffeine	10^{-3}	-	-	20	
		Sucrose	10^{-4}	20	0
			10^{-2}	20	0
Caffeine	10^{-3}	-	-	30	
		Citric acid	10^{-4}	33.3	+11
			10^{-2}	30	0
Caffeine	10^{-3}	-	-	23.3	
		MSG	10^{-4}	23.3	0
			10^{-2}	13.3	-42.9

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

Caffeine 맛성분에 대한 PCDP막의 감응성은 식염, MSG 10^{-4} M 농도를 제외하고는 다른 맛성분에 의하여 상당히 영향받는 것으로 나타났다 (Table 42-2).

Table 42-2. Responses of caffeine added with different taste substances to PCDP membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
Caffeine	10^{-3}	-	-	5.3	
		NaCl	10^{-4}	6	+13.2
			10^{-2}	-0.7	-113.2
Caffeine	10^{-3}	-	-	5.3	
		Sucrose	10^{-4}	8.7	+64.1
			10^{-2}	12	+126.4
Caffeine	10^{-3}	-	-	3.3	
		Citric acid	10^{-4}	-16.7	-606.1
			10^{-2}	-43.3	-1412.1
Caffeine	10^{-3}	-	-	6.7	
		MSG	10^{-4}	8	+19.4
			10^{-2}	-9.3	-238.8

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

5) MSG 기본 맛에 첨가하여 제조한 복합 맛 용액의 감응성

MSG 맛성분에 대하여 TOMA/DOP (5 : 5) 혼합막이 나타내는 감응성은 설탕, caffeine 맛성분의 공존 시 크게 영향을 받지 않았으나 식염, 구연산의 혼합용액에서는 선택성이 떨어지는 것으로 나타났다 (Table 43-1).

Table 43-1. Responses of MSG added with different taste substances to TOMA : DOP = 5 : 5 membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
MSG	10^{-2}	-	-	-23.3	
		NaCl	10^{-4}	-18.7	+19.7
			10^{-2}	1.3	+105.6
MSG	10^{-2}	-	-	-20	
		Sucrose	10^{-4}	-13.3	+33.5
			10^{-2}	-13.3	+33.5
MSG	10^{-2}	-	-	-18.7	
		Citric acid	10^{-4}	-13.3	+28.9
			10^{-2}	14.7	+178.6
MSG	10^{-2}	-	-	-20	
		Caffeine	10^{-5}	-20	0
			10^{-3}	-23.3	-16.5

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

MSG 맛성분에 대하여 TOMA막이 나타내는 감응성은 식염, 설탕, 구연산, caffeine의 모든 다른 맛성분에서 9% 미만의 감응성 차이를 나타내어 TOMA/DOP (5 : 5) 혼합막보다 선택성이 우수한 것으로 나타났다 (Table 43-2).

Table 43-2. Responses of MSG added with different taste substances to TOMA membrane

Control taste	Concentration (M)	Added taste	Added concentration (M)	Response (ΔmV)	Difference[a] (%)
MSG	10^{-2}	-	-	-114.7	
		NaCl	10^{-4}	-106.7	+7.0
			10^{-2}	-106.7	+7.0
MSG	10^{-2}	-	-	-106.7	
		Sucrose	10^{-4}	-100	+6.3
			10^{-2}	-96.7	+9.4
MSG	10^{-2}	-	-	-105.3	
		Citric acid	10^{-4}	-98.7	+6.3
			10^{-2}	-105.3	0
MSG	10^{-2}	-	-	-106.7	
		Caffeine	10^{-5}	-106.7	0
			10^{-3}	-106.7	0

[a] Minus (-) sign means a response decrease, whereas plus (+) sign a response increase.

다. 다섯가지 복합 맛성분에 대한 분석

한가지 기본 맛의 농도를 변화시키고 나머지 네가지 맛을 일정농도 (10^{-4} M)로 각각 가하여 다섯가지 복합 맛의 모델용액을 제조한 조성은 Table 44와 같다. 이 때, 기본 맛에 대한 감응성과 다섯가지 맛의 혼합용액에 대한 감응성을 비교해 보았을 때 기본 맛 용액에 대한 감응성과 차이가 크지 않는 경우 그 기본 맛에 대한 선택성이 우수한 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 각각의 막에 대하여 기본 맛의 농도를 증가하면서 다른 네 가지 맛을 혼합한 복합 맛 용액에서 기본 맛과 복합 맛의 감응도 차이를 비교하였다.

Table 44. Model compound taste solutions added with four different taste substances

Control taste	Control concentration (M)	Added taste substance	Added concentration (M)
NaCl	10^{-1}	Sucrose, citric acid, caffeine, MSG	10^{-4}
	10^{-2}	〃	10^{-4}
	10^{-3}	〃	10^{-4}
	10^{-4}	〃	10^{-4}
Sucrose	10^{-1}	NaCl, citric acid, caffeine, MSG	10^{-4}
	10^{-2}	〃	10^{-4}
	10^{-3}	〃	10^{-4}
	10^{-4}	〃	10^{-4}
Citric acid	10^{-1}	NaCl, sucrose, caffeine, MSG	10^{-4}
	10^{-2}	〃	10^{-4}
	10^{-3}	〃	10^{-4}
	10^{-4}	〃	10^{-4}
Caffeine	10^{-3}	NaCl, sucrose, citric acid, MSG	10^{-4}
	10^{-4}	〃	10^{-4}
	10^{-5}	〃	10^{-4}
	10^{-6}	〃	10^{-4}
MSG	10^{-1}	NaCl, sucrose, citric acid, caffeine	10^{-4}
	10^{-2}	〃	10^{-4}
	10^{-3}	〃	10^{-4}
	10^{-4}	〃	10^{-4}

1) Cholesterol막의 감응성

Cholesterol막의 경우 기본 맛이 구연산과 MSG인 경우 감응방향이 다른 맛과 반대로 나타났으며 식염과 구연산의 경우 복합 맛에 의한 감응도 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다 (Fig. 17).

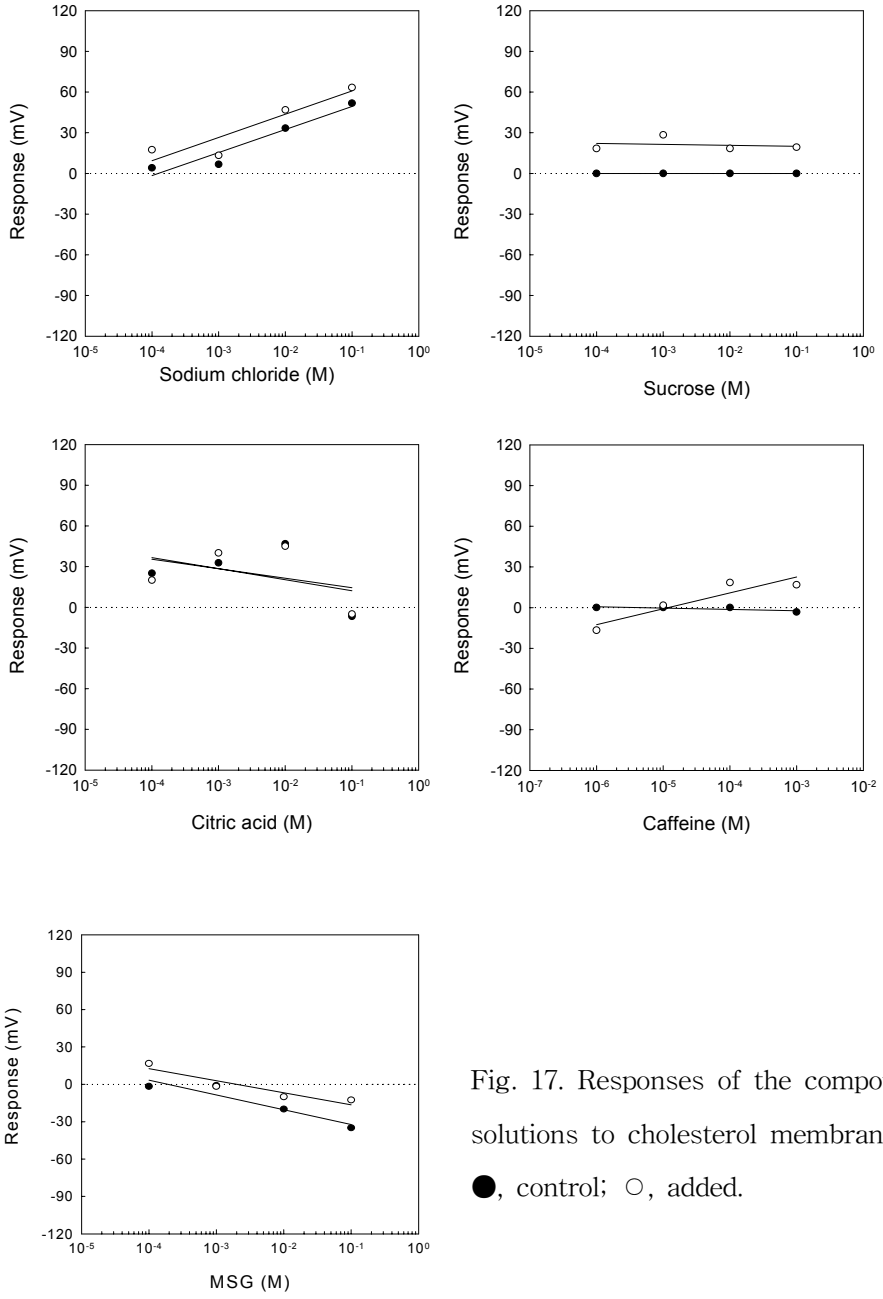


Fig. 17. Responses of the compound taste solutions to cholesterol membrane.
●, control; ○, added.

2) DA막의 감응성

DA막도 MSG에 대한 복합 맛의 경우 감응방향이 다른 경우와 반대로 나타났으며 식염에 대한 복합 맛 용액의 감응성이 크게 차이를 보이지 않아 식염 맛 용액에 대한 선택성이 뛰어남을 알 수 있었다 (Fig. 18).

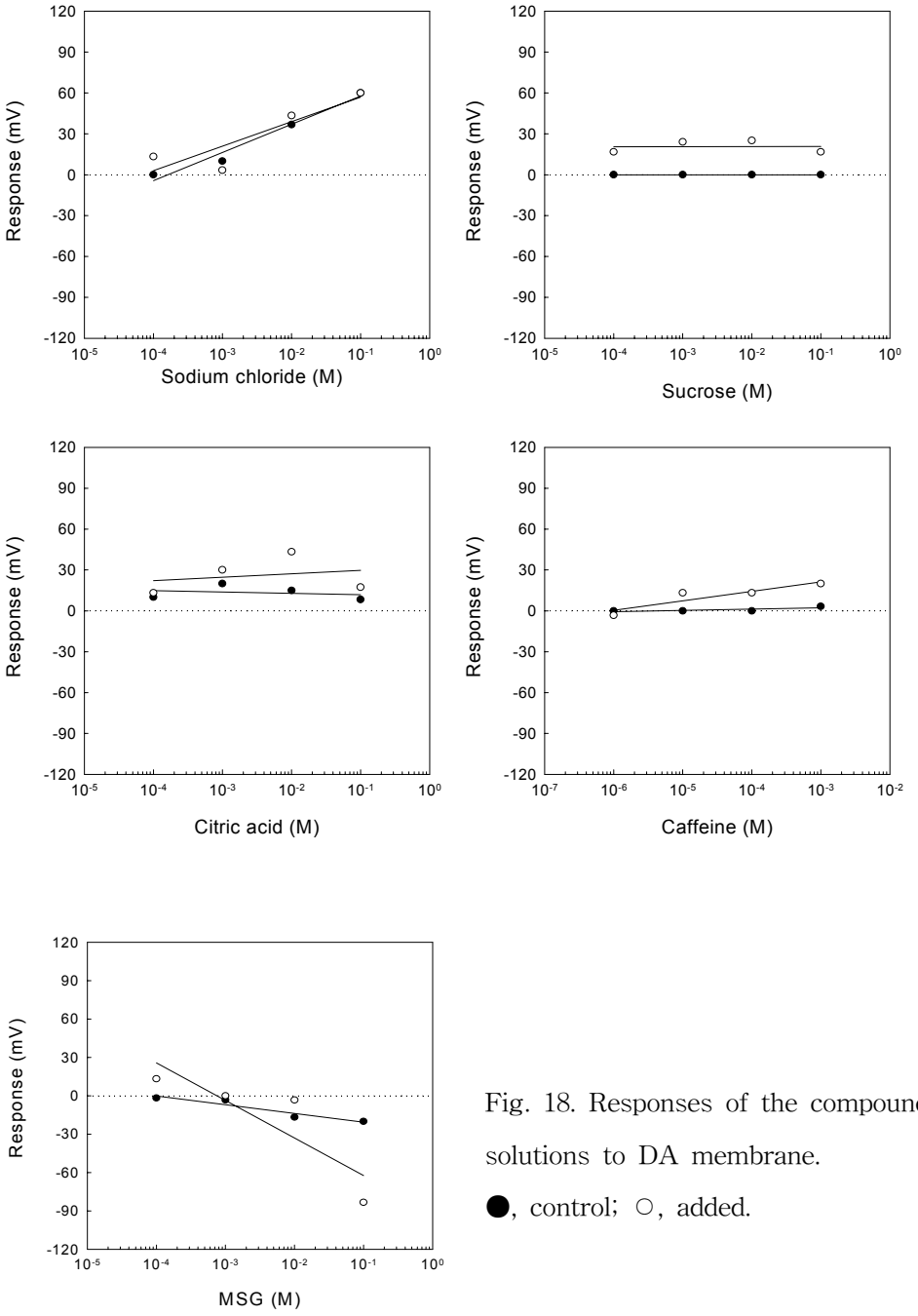


Fig. 18. Responses of the compound taste solutions to DA membrane.
●, control; ○, added.

3) OA막의 감응성

OA막의 경우는 기본 맛의 농도증가에 따른 복합 맛의 전위값의 변화가 다양한 방향으로 나타났으며 혼합된 맛에 의한 영향이 비교적 큰 편이었다 (Fig. 19).

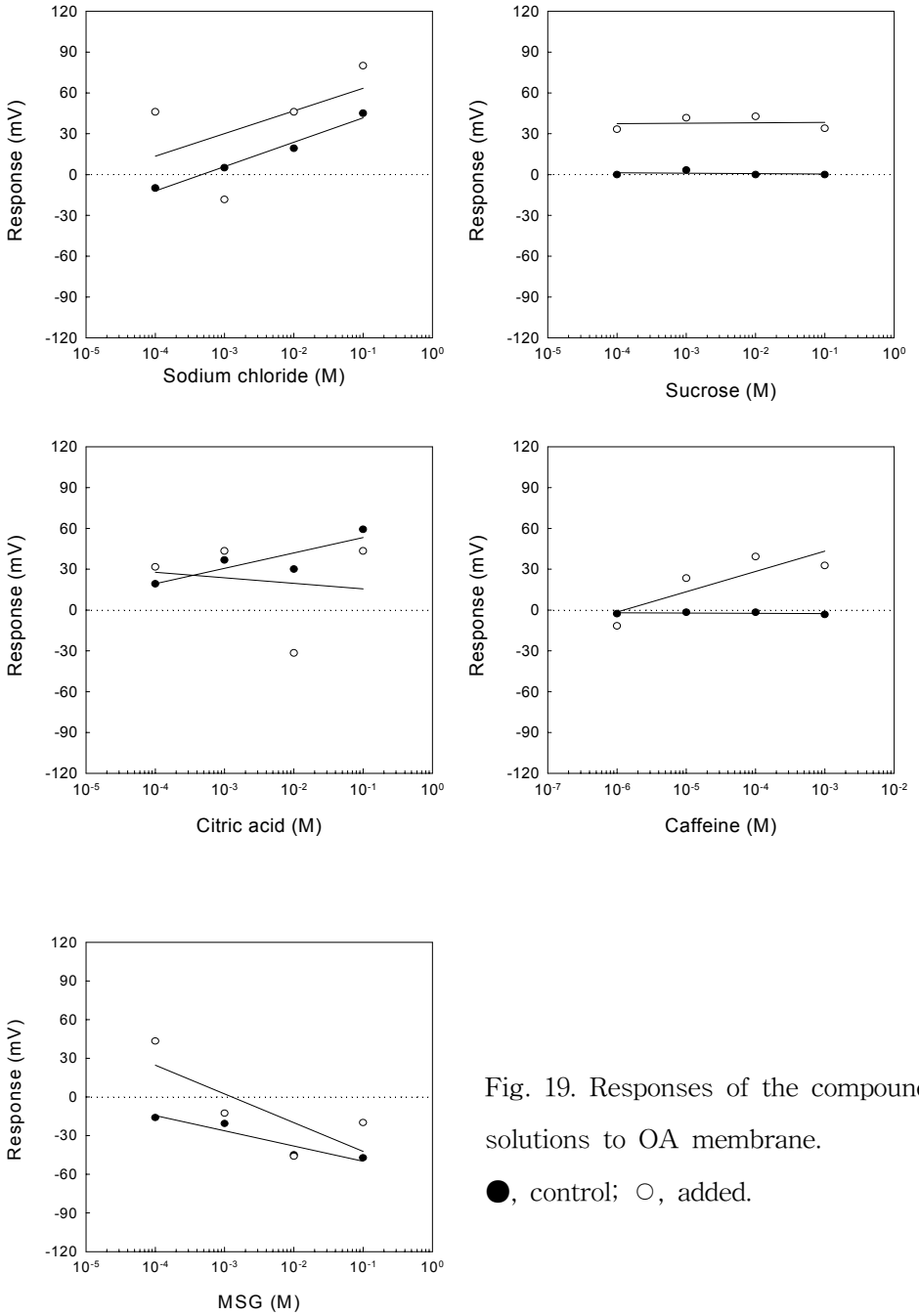


Fig. 19. Responses of the compound taste solutions to OA membrane.
●, control; ○, added.

4) MDE막의 감응성

기본 맛이 구연산과 MSG인 경우 복합 맛 용액에 대한 감응성의 차이가 크게 나타나지 않아 이들 맛에 대한 선택성이 우수함을 알 수 있었다 (Fig. 20).

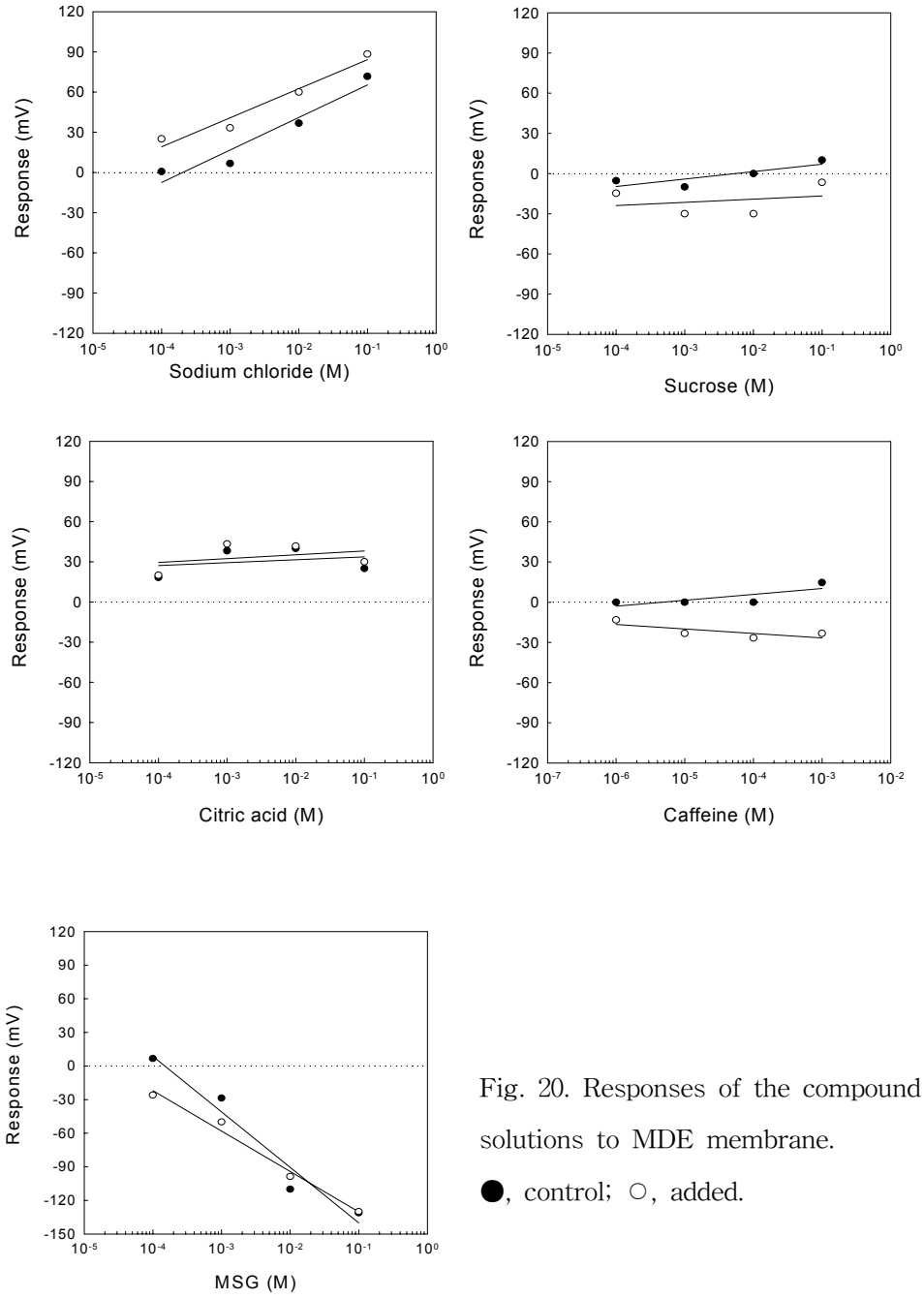


Fig. 20. Responses of the compound taste solutions to MDE membrane.
●, control; ○, added.

5) Nonactin막의 감응성

기본 맛이 MSG인 경우에는 복합 맛 용액에 대한 감응성이 각각의 기본 맛 용액의 감응성과 크게 차이를 보이지 않았다 (Fig. 21).

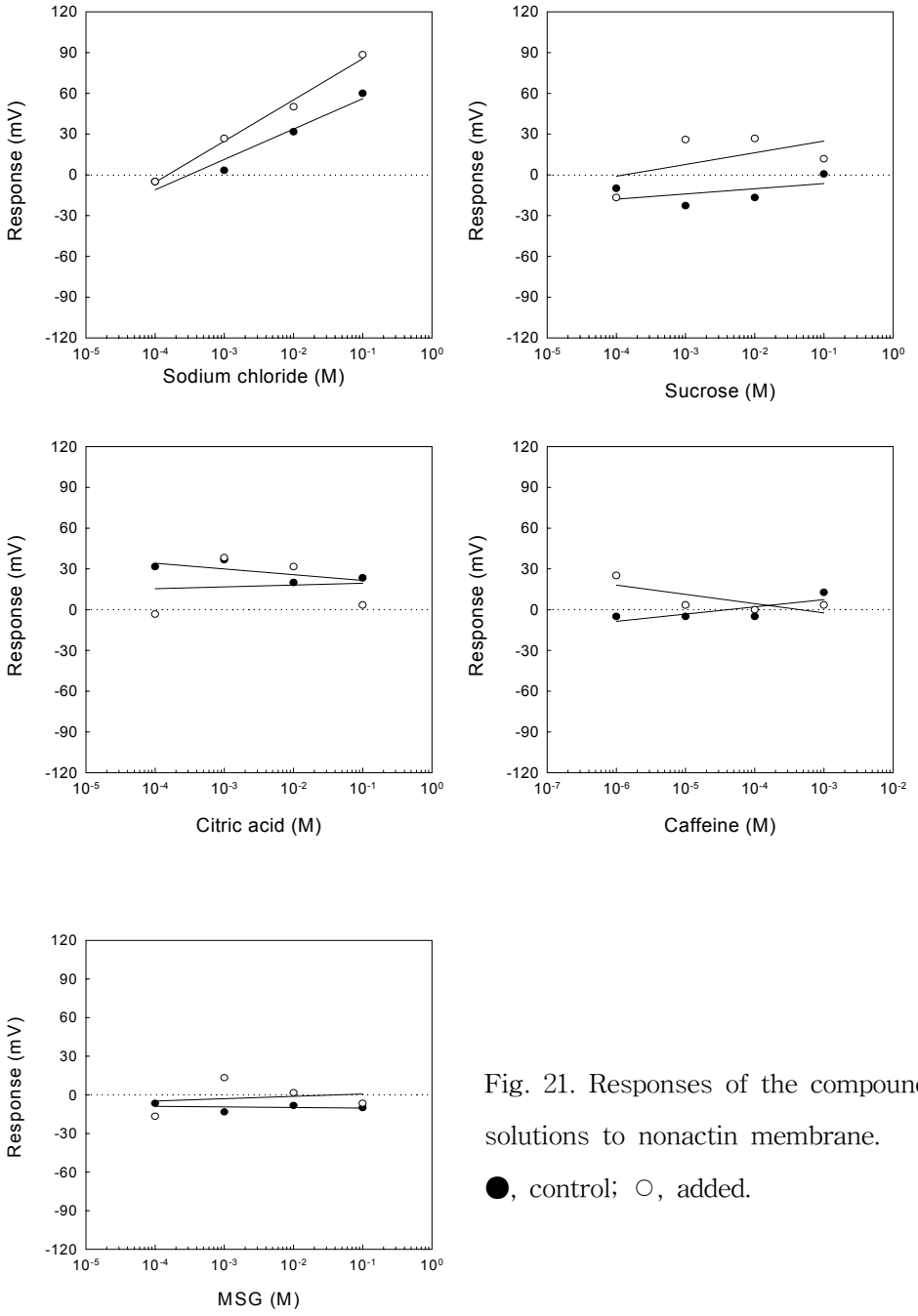


Fig. 21. Responses of the compound taste solutions to nonactin membrane.
●, control; ○, added.

6) DOP막의 감응성

DOP막의 경우 다른 막에 비하여 감응도 자체가 비교적 크지 않음을 알 수 있었고 복합 맛 용액에 대해서도 기본 맛과 감응도 차이가 비교적 큰 것으로 나타났다 (Fig. 22).

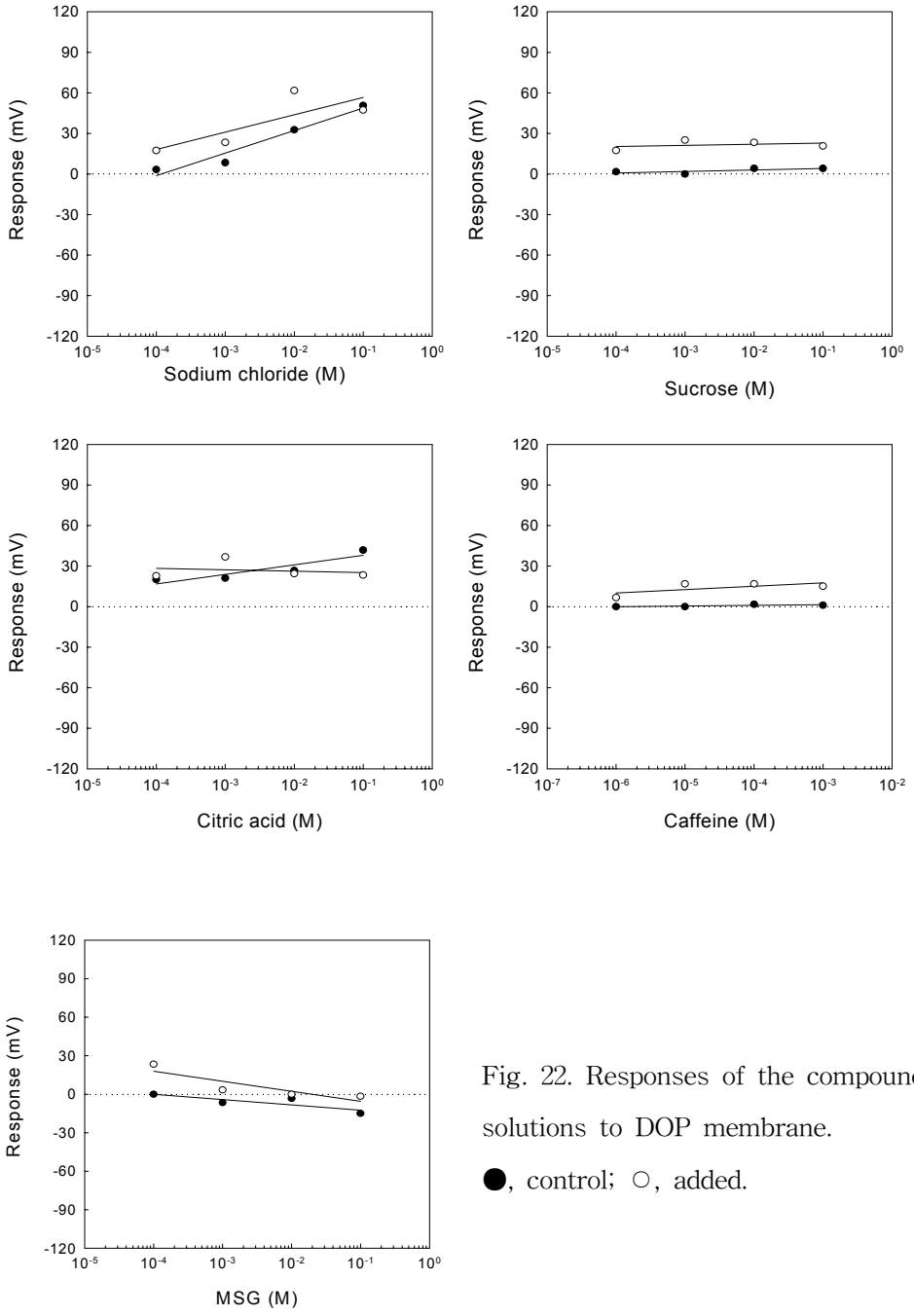


Fig. 22. Responses of the compound taste solutions to DOP membrane.
●, control; ○, added.

7) PCDP막의 감응성

PCDP막은 식염, 구연산, caffeine, MSG에 대한 복합 맛 용액이 나타내는 감응도가 기본 맛의 그것과 크게 다르지 않아 각각의 기본 맛에 대한 선택성이 우수한 것으로 나타났다 (Fig. 23).

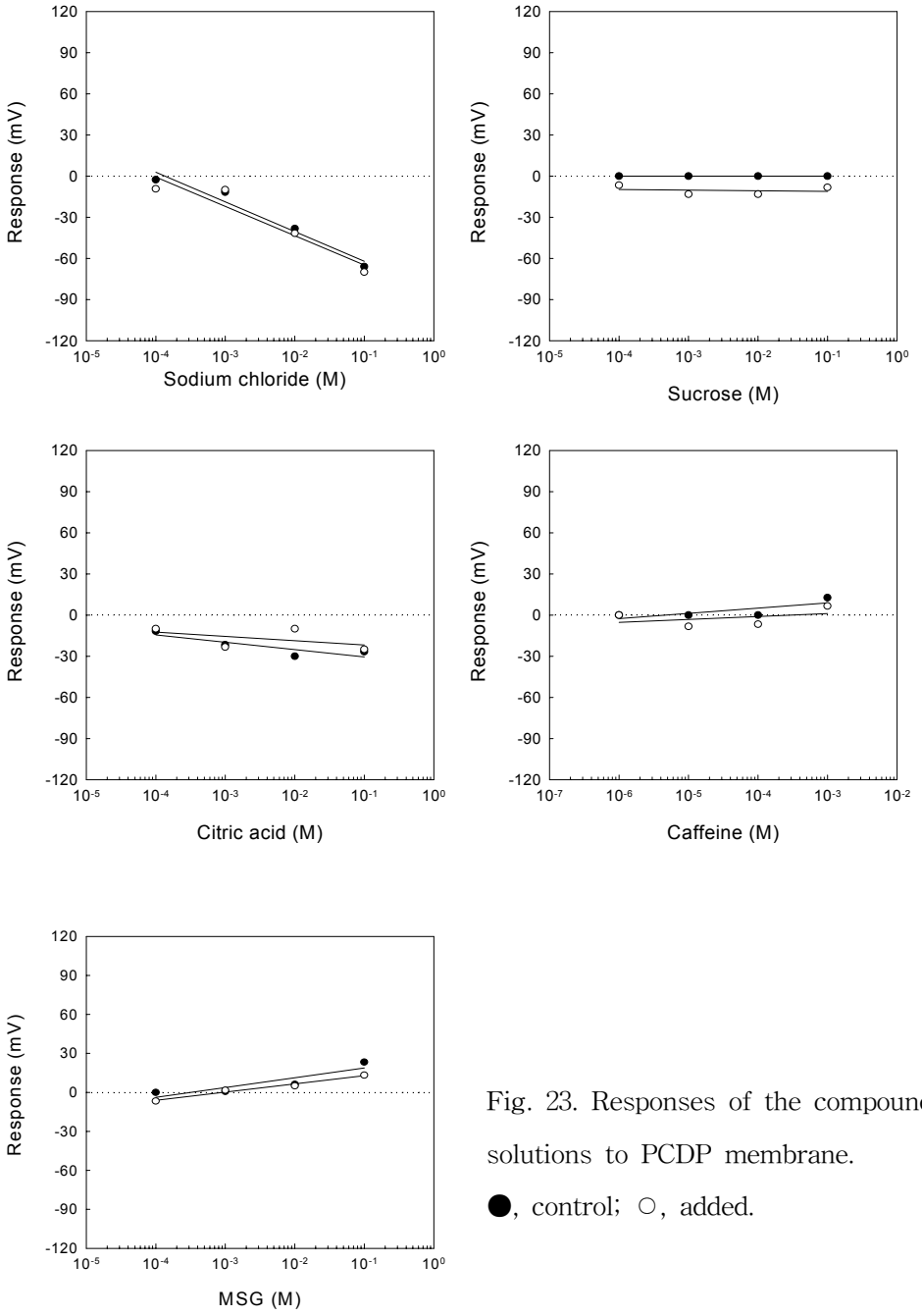


Fig. 23. Responses of the compound taste solutions to PCDP membrane.
●, control; ○, added.

8) TOMA/DOP (5 : 5) 혼합막의 감응성

TOMA/DOP (5 : 5) 혼합막은 각각의 기본 맛과 복합 맛의 경우 감응성의 차이가 다른 막보다 많이 나타남을 알 수 있었다 (Fig. 24).

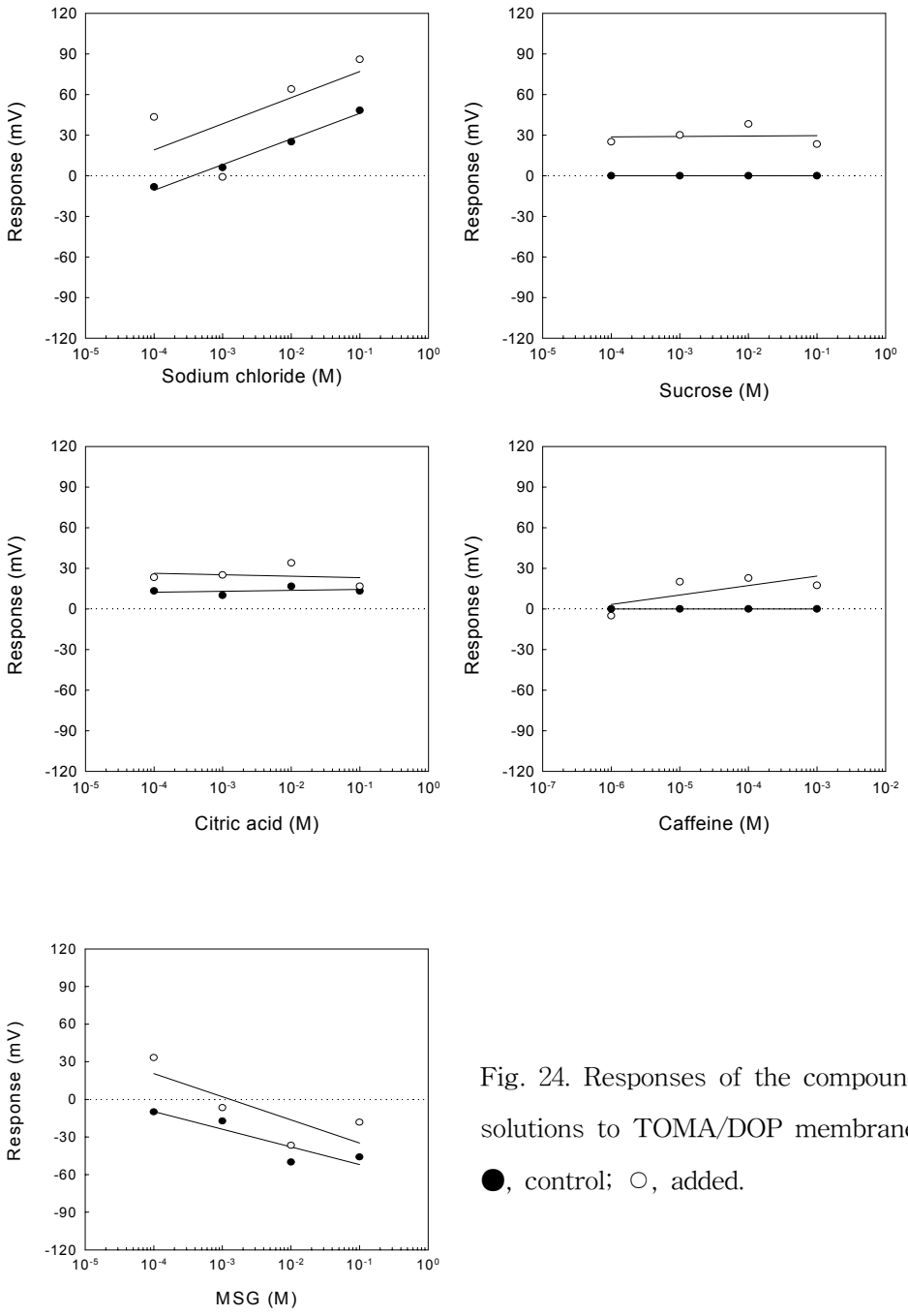


Fig. 24. Responses of the compound taste solutions to TOMA/DOP membrane.
●, control; ○, added.

9) TOMA막의 감응성

TOMA막은 구연산과 MSG에 대하여 기본맛에 대한 복합 맛의 감응도 차이가 비교적 크지 않았다 (Fig. 25). 이 경우 감응방향도 반대로 나타나 선택적으로 반응함을 알 수 있었다.

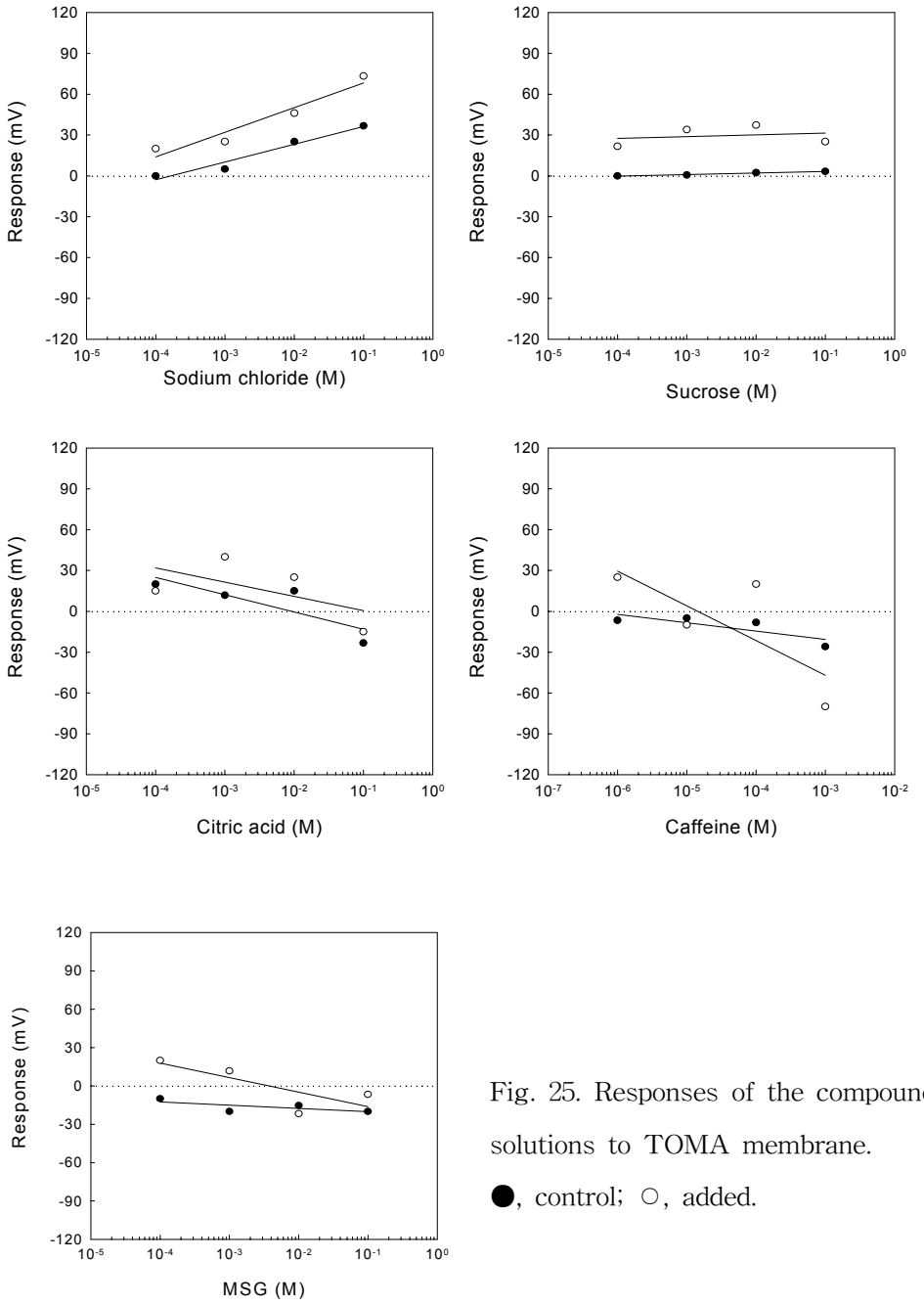


Fig. 25. Responses of the compound taste solutions to TOMA membrane.
●, control; ○, added.

10) Valinomycin막의 감응성

Valinomycin막의 경우 식염, 구연산, MSG 기본 맛에 대하여 복합 맛 용액이 나타내는 감응성이 큰 차이를 나타내지 않았다 (Fig. 26).

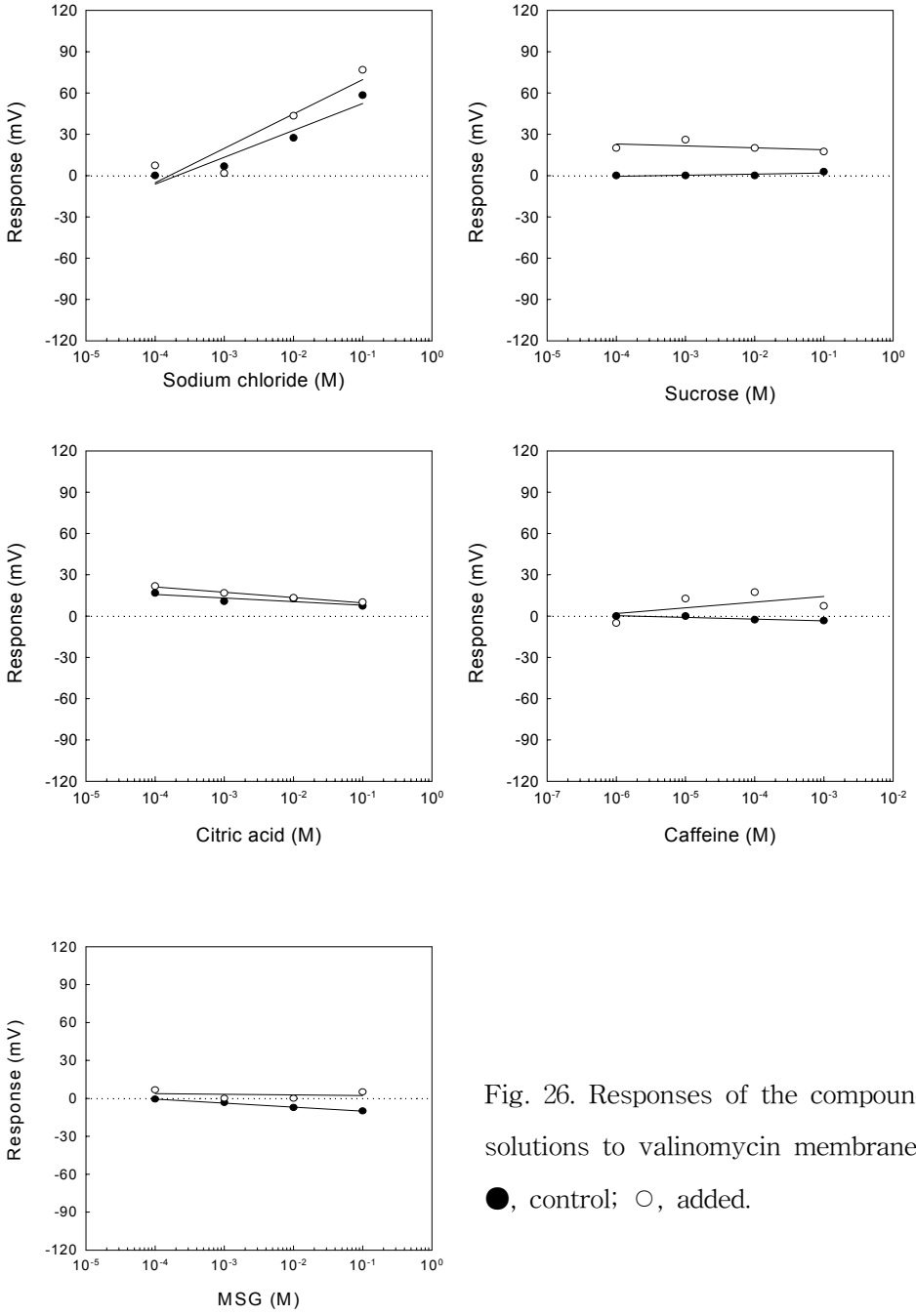


Fig. 26. Responses of the compound taste solutions to valinomycin membrane.
●, control; ○, added.

11) 고분자막 종류에 따른 감응특성

각각의 고분자막의 다섯가지 복합 맛에 대한 감응성을 한가지 기본 맛의 농도를 변화시키고 여기에 나머지 4가지 맛을 10^{-4} M의 동일농도로 첨가하였을 때 나타나는 변화로서 나타내었다. 앞에서 보여 준 개별 고분자막이 나타내는 기본 맛의 농도증가에 따른 혼합 맛 용액에서의 감응차이를 요약하면 Table 45에서 Table 54에서와 같으며, 기본 맛성분 자체의 농도를 달리하였을 때의 상관관계와 다른 네 가지 맛성분을 기본 맛성분에 혼합하여 제조한 혼합 맛 용액이 기본 맛 농도증가에 따라 나타내는 상관관계를 비교하였다 (Table 55).

그 결과, 혼합 맛과 기본 맛과의 감응성 차이가 비교적 크게 나타나지 않은 막을 살펴보면 기본 맛이 식염인 경우 cholesterol, DA, nonactin, DOP, PCDP, valinomycin막, 기본 맛이 구연산인 경우는 cholesterol, MDE, PCDP, TOMA : DOP = 5 : 5, TOMA, valinomycin막이었고 기본 맛이 caffeine인 경우에는 DOP, PCDP, valinomycin막이었으며 기본 맛이 MSG인 경우 cholesterol, nonactin, PCDP, valinomycin막이었다. 설탕에 대해서는 고분자막 자체에 대한 감응성이 매우 낮을 뿐만 아니라 복합 맛을 첨가하면 다른 맛에 대한 반응이 나타나므로 단맛에 대한 선택적 감지는 쉽지 않을 것으로 사료된다. 실제로 기본 맛이 설탕일 때 cholesterol, DA, PCDP, TOMA : DOP = 5 : 5막 등은 기본 맛 농도증가에 따라 감응성이 나타나지 않았으나 혼합 맛 용액에서는 감응성이 크게 증가하거나 감소하는 경향을 보여주었다.

그러나, 실제로 시료 용액에서 각각의 맛성분을 감지하기 위해서는 기본 맛에 첨가되는 다른 혼합 맛성분에 대한 선택성도 필요할 뿐만 아니라 다른 기본 맛 농도증가에 따른 고분자막의 선택성도 아울러 필요하다. 예로서 cholesterol막의 경우는 식염, 구연산, MSG에 대하여 모두 기본 맛의 농도증가에 따른 복합 맛 용액에서의 감응도 차이가 작은 것으로 나타났지만 이 경우 실제로 복합 맛 용액에서는 어떤 맛성분으로 인해 감응했는지를 알아내기가 어렵다. 즉 한가지 고분자막이 한가지 맛에 대해서만 감응하는 것이 아니기 때문에 실제로 어떤 맛성분 하나만을 감지하는 것은 어려움이 따른다고 말할 수 있다.

Table 45. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of cholesterol membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	63.3	80
	10^{-2}	33.3	17.3
	10^{-3}	3.3	11.7
	10^{-4}	-6	16.7
Sucrose	10^{-1}	0	16.7
	10^{-2}	-20	25
	10^{-3}	-30	16.7
	10^{-4}	-3.3	20
MSG	10^{-1}	-23.3	-11.7
	10^{-2}	-10	-11.7
	10^{-3}	-15	10.7
	10^{-4}	-6.7	18.3
Citric acid	10^{-1}	-6.7	-5
	10^{-2}	46.7	45
	10^{-3}	32.7	40
	10^{-4}	25	20
Caffeine	10^{-3}	-20	-66
	10^{-4}	-3.3	16.7
	10^{-5}	-5	-25
	10^{-6}	-6.7	13.3

Table 46. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of DA membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	60	60
	10^{-2}	36.7	43.3
	10^{-3}	10	3.3
	10^{-4}	0	13.3
Sucrose	10^{-1}	0	16.7
	10^{-2}	0	25
	10^{-3}	0	24
	10^{-4}	0	16.7
MSG	10^{-1}	-20	-83.3
	10^{-2}	-16.7	-3.3
	10^{-3}	-3.3	0
	10^{-4}	-1.7	13.3
Citric acid	10^{-1}	8.3	17.3
	10^{-2}	15	43.3
	10^{-3}	20	30
	10^{-4}	10	13.3
Caffeine	10^{-3}	3.3	20
	10^{-4}	0	13.3
	10^{-5}	0	13.3
	10^{-6}	0	-3.3

Table 47. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of OA membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (Δ mV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	45	80
	10^{-2}	19.3	46
	10^{-3}	5	-18.3
	10^{-4}	-10	46
Sucrose	10^{-1}	0	34
	10^{-2}	0	42.7
	10^{-3}	3.3	41.7
	10^{-4}	0	33.3
MSG	10^{-1}	-47.3	-20
	10^{-2}	-45	-46
	10^{-3}	-20.7	-12.7
	10^{-4}	-16	43.3
Citric acid	10^{-1}	59.3	43.3
	10^{-2}	30	-31.7
	10^{-3}	36.7	43.3
	10^{-4}	19.3	31.7
Caffeine	10^{-3}	-3.3	32.7
	10^{-4}	-1.7	39.3
	10^{-5}	-1.7	23.3
	10^{-6}	-2.7	-11.7

Table 48. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of MDE membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	71.7	88.3
	10^{-2}	36.7	60
	10^{-3}	6.7	33.3
	10^{-4}	0.7	25
Sucrose	10^{-1}	0	25
	10^{-2}	-5	26.7
	10^{-3}	0	26.7
	10^{-4}	-2.3	20
MSG	10^{-1}	-23.3	-14
	10^{-2}	-3.3	5
	10^{-3}	-10	15
	10^{-4}	0	20
Citric acid	10^{-1}	25	30
	10^{-2}	40	41.7
	10^{-3}	38.3	43.3
	10^{-4}	18.3	20
Caffeine	10^{-3}	-3.3	11.7
	10^{-4}	-3.3	20.7
	10^{-5}	0	23.3
	10^{-6}	-2.7	31.7

Table 49. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of nonactin membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	60	88.3
	10^{-2}	31.7	50
	10^{-3}	3.3	26.7
	10^{-4}	-5	-5
Sucrose	10^{-1}	0.7	11.7
	10^{-2}	-16.7	26.7
	10^{-3}	-22.7	26
	10^{-4}	-10	-16.7
MSG	10^{-1}	-10	-6.7
	10^{-2}	-8.3	1.7
	10^{-3}	-13.3	13.3
	10^{-4}	-6.7	-16.7
Citric acid	10^{-1}	23.3	3.3
	10^{-2}	20	31.7
	10^{-3}	36.7	38.3
	10^{-4}	31.7	-3.3
Caffeine	10^{-3}	12.7	3.3
	10^{-4}	-5	0
	10^{-5}	-5	3.3
	10^{-6}	-5	25

Table 50. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of DOP membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	61.7	81.7
	10^{-2}	30.7	56.7
	10^{-3}	-3.3	25
	10^{-4}	-1.7	-10
Sucrose	10^{-1}	0	21.7
	10^{-2}	-13.3	26.7
	10^{-3}	-16.7	23.3
	10^{-4}	-5	13.3
MSG	10^{-1}	-3.3	0
	10^{-2}	-5	5
	10^{-3}	-8.3	15
	10^{-4}	-5	13.3
Citric acid	10^{-1}	20	0
	10^{-2}	7.3	26.7
	10^{-3}	33.3	45
	10^{-4}	25	13.3
Caffeine	10^{-3}	0	-23.3
	10^{-4}	-5	-18.3
	10^{-5}	-6.7	-20.7
	10^{-6}	-10	8.3

Table 51. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of PCDP membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (Δ㎷)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	66	70
	10^{-2}	38.3	41.7
	10^{-3}	11.7	10
	10^{-4}	2.7	9.3
Sucrose	10^{-1}	0	8.3
	10^{-2}	0	13.3
	10^{-3}	0	13.3
	10^{-4}	0	6.7
MSG	10^{-1}	-23.3	-13.3
	10^{-2}	-6	-5
	10^{-3}	-0.7	-1.7
	10^{-4}	0	6.7
Citric acid	10^{-1}	26.7	25
	10^{-2}	30	10
	10^{-3}	21.7	23.3
	10^{-4}	11.7	10
Caffeine	10^{-3}	-12.7	-6.7
	10^{-4}	0	6.7
	10^{-5}	0	8.3
	10^{-6}	0	0

Table 52. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of TOMA : DOP = 5 : 5 membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	53.3	73.3
	10^{-2}	23.3	36.7
	10^{-3}	1.7	-6.7
	10^{-4}	-3.3	20
Sucrose	10^{-1}	0	-30
	10^{-2}	-45	35
	10^{-3}	-33.3	16.7
	10^{-4}	-16.7	21.7
MSG	10^{-1}	-26.7	-8.3
	10^{-2}	-33.3	-35
	10^{-3}	-33.3	6.7
	10^{-4}	-13.3	17.3
Citric acid	10^{-1}	-11.7	-4
	10^{-2}	5	24
	10^{-3}	45	50
	10^{-4}	30	21.7
Caffeine	10^{-3}	-35	-101.7
	10^{-4}	-13.3	25
	10^{-5}	-10	-20
	10^{-6}	-9.3	30

Table 53. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of TOMA membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (ΔmV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	48.3	62.7
	10^{-2}	16.7	-13.3
	10^{-3}	-6.7	-4
	10^{-4}	-10	5
Sucrose	10^{-1}	3.3	26
	10^{-2}	-11.7	30
	10^{-3}	-10	13.3
	10^{-4}	-6.7	16.7
MSG	10^{-1}	-20	-6.7
	10^{-2}	-15.3	-21.7
	10^{-3}	-20	11.7
	10^{-4}	-10	20
Citric acid	10^{-1}	-23.3	-15
	10^{-2}	15	25
	10^{-3}	11.7	40
	10^{-4}	20	15
Caffeine	10^{-3}	-26	-70
	10^{-4}	-8.3	20
	10^{-5}	-5	-10
	10^{-6}	-6.7	25

Table 54. Comparison of the responses between the control taste and the added taste with four other basic tastes in 10^{-4} M concentration in case of valinomycin membrane

Control taste	Control concentration (M)	Response (Δ mV)	
		Control	Added
NaCl	10^{-1}	58.3	76.7
	10^{-2}	27.3	43.3
	10^{-3}	6.7	1.7
	10^{-4}	0	7.3
Sucrose	10^{-1}	2.7	17.3
	10^{-2}	0	20
	10^{-3}	0	26
	10^{-4}	0	20
MSG	10^{-1}	-10	5
	10^{-2}	-7.3	0
	10^{-3}	-3.3	0
	10^{-4}	-0.7	6.7
Citric acid	10^{-1}	7.3	10
	10^{-2}	12.7	13.3
	10^{-3}	10.7	16.7
	10^{-4}	16.7	21.7
Caffeine	10^{-3}	-3.3	7.3
	10^{-4}	-2.7	17.3
	10^{-5}	0	12.7
	10^{-6}	0	-5

Table 55. Responses of the polymer membranes to basic and compound taste solutions

Taste substance		Slope / Correlation coefficient				
		Cholesterol	DA	OA	MDE	Nonactin
NaCl	Control	16.97 r = 0.927	20.67 r = 0.971	17.93 r = 0.978	24.3 r = 0.928	22.34 r^2= 0.954
	Added	17.14 r = 0.853	18.01 r = 0.784	16.63 r = 0.273	21.7 r = 0.954	30.32 r^2= 0.992
Sucrose	Control	0	0	-0.33 r = 0.067	5.59 r = 0.707	3.81 r^2= 0.241
	Added	-0.70 r = 0.034	0.10 r = 0	0.31 r = 0	2.40 r = 0.071	8.59 r^2= 0.299
Citric acid	Control	-8.11 r = 0.214	-1.01 r = 0.061	11.33 r = 0.748	2.18 r = 0.072	-4.19 r^2= 0.500
	Added	-7.00 r = 0.158	2.53 r = 0.058	-4.02 r = 0.021	2.84 r = 0.113	1.32 r^2= 0.001
Caffeine	Control	-0.99 r = 0.600	0.99 r = 0.600	-0.18 r = 0.087	4.41 r = 0.600	5.31 r^2= 0.600
	Added	11.68 r = 0.857	6.99 r = 0.825	14.92 r = 0.720	-3.34 r = 0.554	-6.84 r^2= 0.589
MSG	Control	-11.89 r = 0.887	-6.83 r = 0.904	-12.82 r = 0.888	-49.53 r = 0.953	-0.49 r^2= 0.050
	Added	-9.65 r = 0.881	-29.31 r = 0.743	-22.32 r = 0.588	-36.07 r = 0.985	1.84 r^2= 0.035

Taste substance		Slope / Correlation coefficient				
		DOP	PCDP	TOMA : DOP (5 : 5)	TOMA	Valinomycin
NaCl	Control	16.66 r = 0.948	-21.65 r = 0.959	18.88 r = 0.989	13.01 r = 0.957	19.55 r = 0.928
	Added	12.84 r = 0.638	-21.38 r = 0.902	19.31 r = 0.452	18.09 r = 0.927	24.98 r = 0.854
Sucrose	Control	1.09 r = 0.523	0	0	1.15 r = 0.980	0.81 r = 0.600
	Added	0.85 r = 0.107	-0.48 r = 0.033	0.32 r = 0	1.32 r = 0.054	-1.41 r = 0.245
Citric acid	Control	7.08 r = 0.834	-5.33 r = 0.743	0.67 r = 0.100	-12.66 r^2= 0.686	-2.62 r = 0.742
	Added	-1.06 r = 0.042	-3.17 r = 0.249	-1.08 r = 0.382	-10.50 r^2= 0.341	-3.85 r = 0.989
Caffeine	Control	0.47 r = 0.534	3.81 r = 0.600	0	-6.12 r^2= 0.655	-1.26 r = 0.865
	Added	2.49 r = 0.451	2.17 r = 0.166	6.96 r = 0.501	-25.5 r^2= 0.569	4.15 r = 0.310
MSG	Control	-4.16 r = 0.695	7.52 r = 0.798	-14.07 r = 0.815	-2.53 r^2= 0.470	-3.19 r = 0.993
	Added	-7.83 r = 0.763	6.33 r = 0.975	-18.48 r = 0.648	-11.35 r^2= 0.613	-0.51 r = 0.036

Table 55. continued

라. 맛 인식 신호처리 시스템 구성

1) 막 전위 증폭기의 개발

고분자막의 임피던스가 매우 높기 때문에 일반적인 전압계를 이용할 경우 막 경계면에서 분극현상이 발생하여 막 전위를 측정할 수 없다. 따라서, 전압계에 연결하기 전에 완충회로 (buffer circuit)를 구성하여 전압계에 입력되는 신호의 임피던스를 낮춰주어야 한다. 이를 위해서는 입력 임피던스가 매우 높은 OP 앰프를 이용하여야 하며 본 실험에서는 CA3160을 이용하였다 (Table 56).

CA3160을 이용한 증폭회로는 Fig. 27과 같다. 연산 증폭기의 입력단자에서의 입력전류를 최소화하기 위해서는 연산 증폭기의 입력단자 (3번)를 회로기판 (printed circuit board, PCB)으로부터 절연시켜야 한다. 이를 위해서 입력단자에 테프론 관을 씌운 후에 외부 입력선과 연결하였다. 최종적으로 위의 회로를 16개 병렬로 연결하여 16채널의 고입력 증폭회로를 완성하였으며 외부 노이즈를 차단하기 위해서 알루미늄 케이스로 밀봉하고 BNC 케이블을 이용하여 고분자막 전극의 출력단자와 접속하도록 하였다. Fig. 28은 증폭기 내부의 결선도이며 Fig. 29는 제작된 증폭기의 내부 사진이다.

Table 56. Specification of the high input impedance operational amplifier

Item	Specification
Model number	CA3160
Maker	intersil
Input impedance	1.5 TΩ
Input current	5 pA

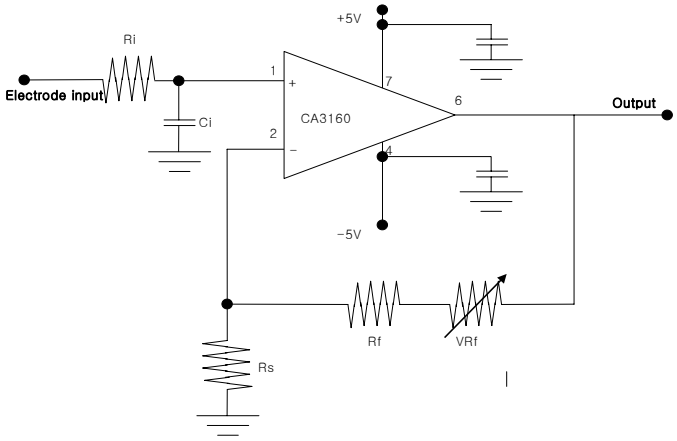


Fig. 27. Amplifier circuit with high input impedance.

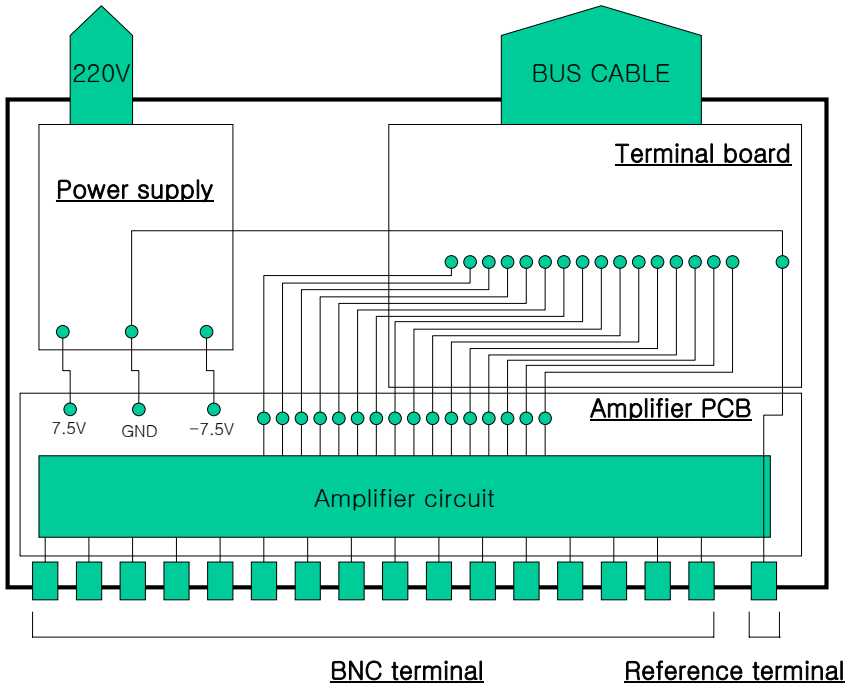


Fig. 28. Inner line diagram in amplifier.

Fig. 29. Inner view of 16 channel amplifier with high input impedance.

2) 막 전위 계측장치 및 접속시스템 구성

막 전위의 계측장치를 Fig. 30과 같이 구성하였다.

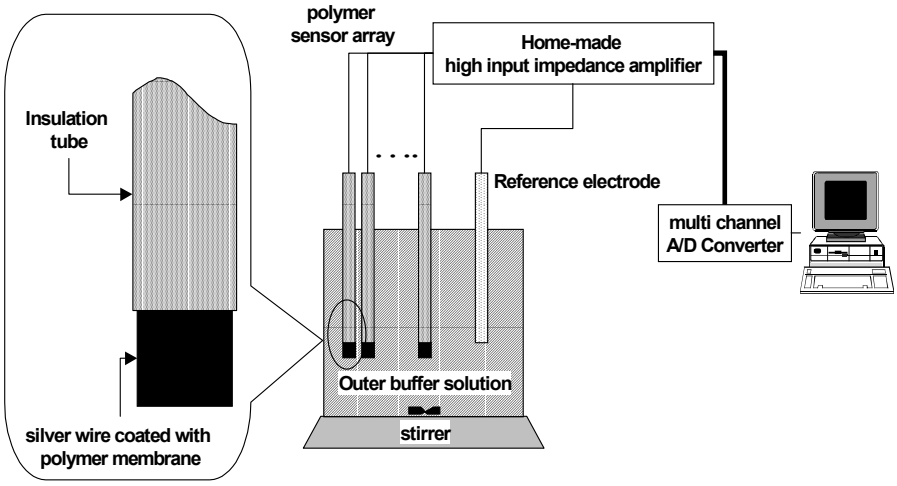


Fig. 30. Measurement system for the membrane potential of electrodes.

고분자막 전극과 기준전극은 고입력 증폭장치에 연결되며 증폭된 신호를 컴퓨터에 저장하기 위해서 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환시킬 수 있는 다채널 A/D converter를 사용하여야 한다. 이를 위해서 National Instruments사의 SCXI 시리즈를 선정하였다. SCXI 시리즈는 고성능 신호조절 (signal conditioning)과 계측을 위한 모듈화된 플랫폼으로서 디지털 I/O, 아날로그 I/O 기능이 탑재되어 있으며 I/O 채널을 확장할 수도 있다. 여기에서는 고분자막 전위 증폭기를 통해 나온 막 전위 신호를 다채널 A/D 변환하는 데 이용하였다. 본 시스템은 Table 57에 모듈들로 구성하였다.

Table 57. Specification of components of A/D converter

Component	Model	Specification
Chassi	SCXI-1000	① Rugged, compact 4-slot AC-powered chassis houses any SCXI modules ② Low-noise signal conditioning environment ③ Rack-mount, panel mount, and portable options with forced air cooling ④ 3 internal analog buses ⑤ Timing circuitry for high-speed multiplexing
I/O Card	LAB-PC-1200	① 24 digital I/O lines: 2 analog outputs ② For ISA: legacy 12-bit, 100 kS/s, 8 analog inputs ③ NI-DAQ driver software, version 6.9.1 or earlier ④ Three 16-bit, 8 MHz counter/timers
Multiplexer	SCXI-1100	① 32 analog input channels, software-selectable gain settings ② Lowpass filtering ③ 240 kS/s maximum sampling rate at full bandwidth with gain up to 100 ④ 6.6 kS/s maximum sampling rate with 10 kHz filter ⑤ 3 S/s maximum sampling rate with 4 Hz filter

3) A/D converter 제어 소프트웨어 개발

LabView (National Instruments사)를 이용하여 A/D converter 제어 소프트웨어를 개발하였다. LabView는 지금까지 계측기에서만 하던 계측을 PC에서도 할 수 있게 하는 해석 소프트웨어로서 Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench의 약자이며 가상계측을 PC에서 수행할 수 있게 하여 준다. LabView는 일반적인 Text 기반언어가 아닌 G 언어 (graphical programming)로서 함수, 연산 등을 아이콘으로 표현하며 wire라는 라인으로 연결하여 프로그램을 개발한다. SCXI 시리즈는 LabView에서 제어하기 위한 드라이버를 제공하고 있으며, 이를 이용하여 제어 소프트웨어를 개발하였다. Fig. 31은 제어 소프트웨어에 채택된 데이터 입력 및 처리 루틴의 다이아그램이다.

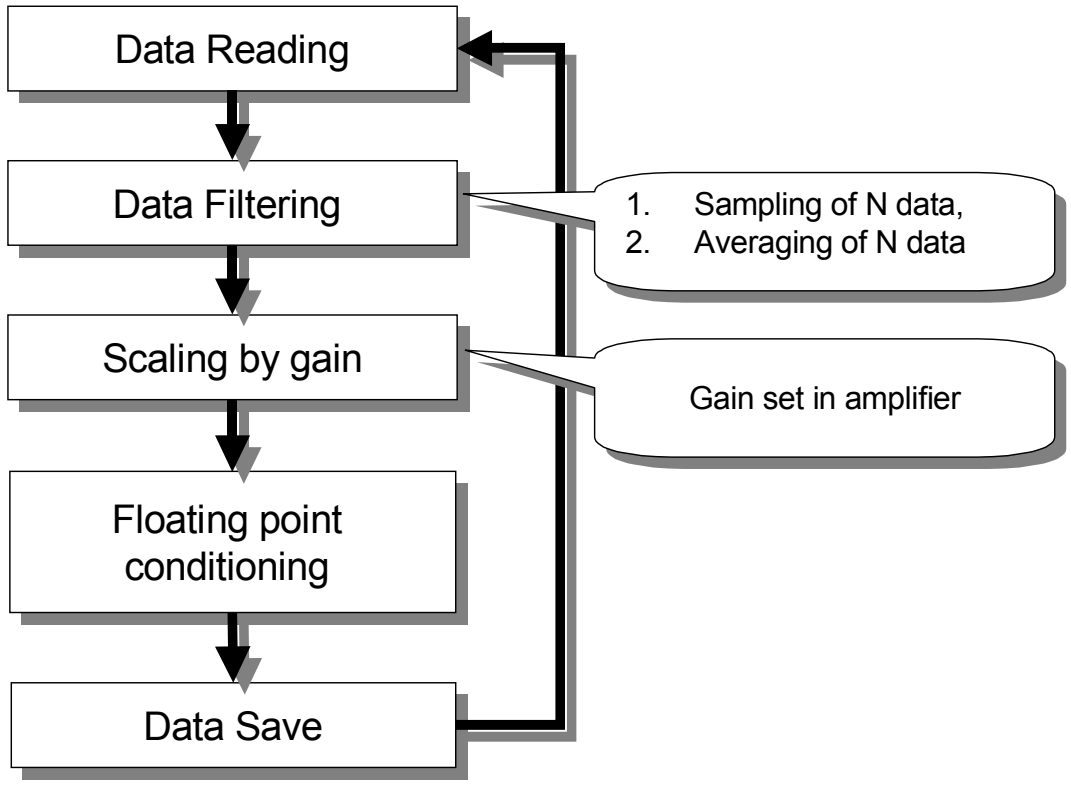


Fig. 31. Data processing routine.

고입력 임피던스 증폭기와 A/D 변환기를 통해 컴퓨터가 읽어들인 센서 신호는 낮은 레벨의 전위 신호 (mV 레벨)이기 때문에 필연적으로 백색 잡음 (white noise)를 포함하고 있다. 따라서, 이를 제거하기 위해서 디지털 필터링 (digital filtering)의 가장 대표적인 방법인 평균법 (averaging)을 사용하였다. 평균법은 일정한 주기를 가지고 입력된 데이터들에 대해서 평균을 통해 노이즈를 제거하는 방법으로서, 신호대잡음비 (signal to noise ratio, S/N ratio)를 향상시키는 방법이다.

Fig. 32는 LabView를 이용하여 제작한 A/D converter 제어 소프트웨어의 블록다이어그램이다. LabView는 이 블록다이어그램을 읽어들여서 제어 소프트웨어를 수행하며, 실제 사용자가 접하게 될 소프트웨어의 인터페이스는 Fig. 33에 제시하였다. 인터페이스는 데이터 수집에 관련된 입력사항과 현재 데이터의 추세를 보여주기 위한 차트, 그리고, 각 채널에 입력된 전위값을 보여준다. 본 계측장치는 미세신호를 계측하는 정밀 계측장비이기 때문에 주위환경에 따라 미세한 신호변화가 발생할 수 있다. 따라서, 이러한 미세한 신호변화를 제거하기 위한 각 채널별 영점조정이 가능하도록 제작하였다.

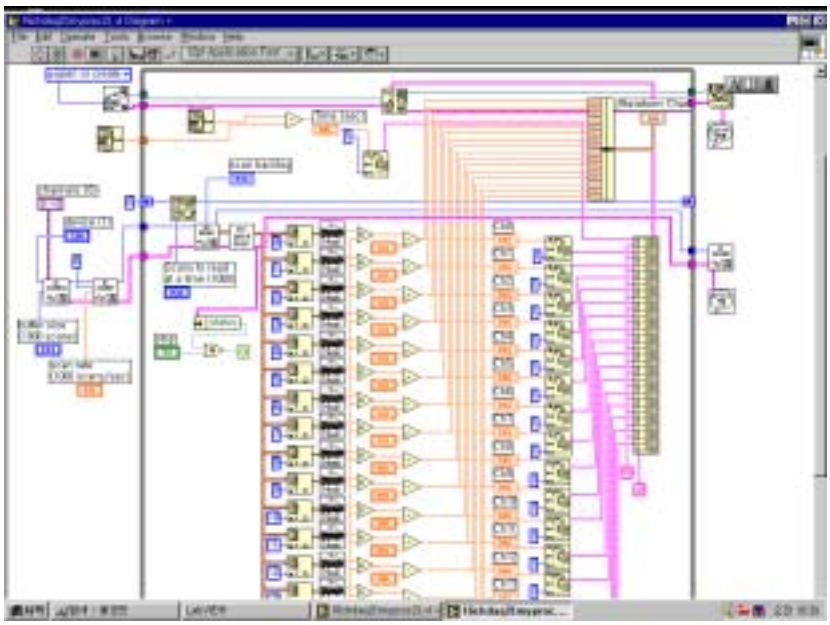


Fig. 32. LabView diagram of control software for multi-channel A/D conversion.

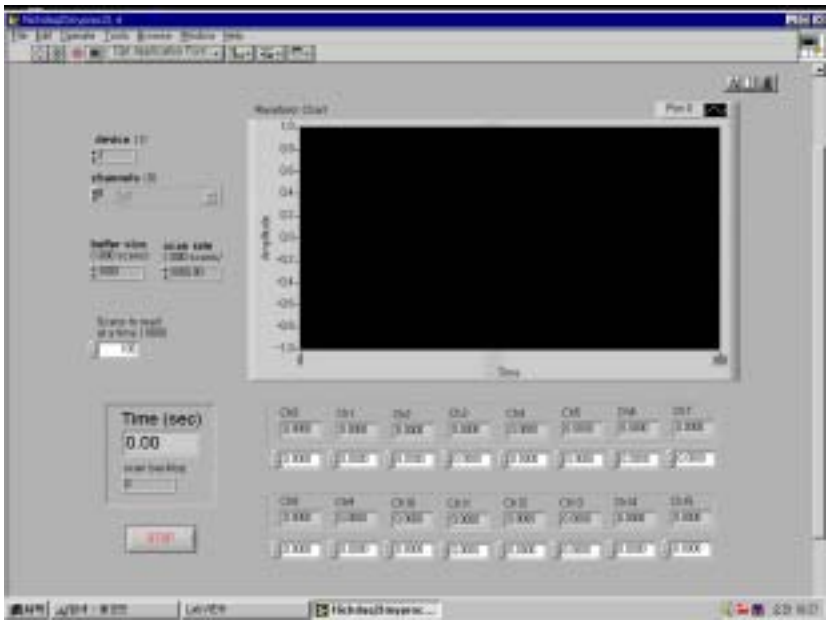


Fig. 33. Interface for control of multi-channel A/D conversion system.

4) 모델 고분자막을 이용한 계측시스템의 성능평가

Fig. 34는 0.1 M KCl 수용액에 대해 valinomycin막을 감응시켰을 때 발생하는 전위 신호를 1000 Hz의 주파수 데이터를 입력받은 양상을 보여준다.

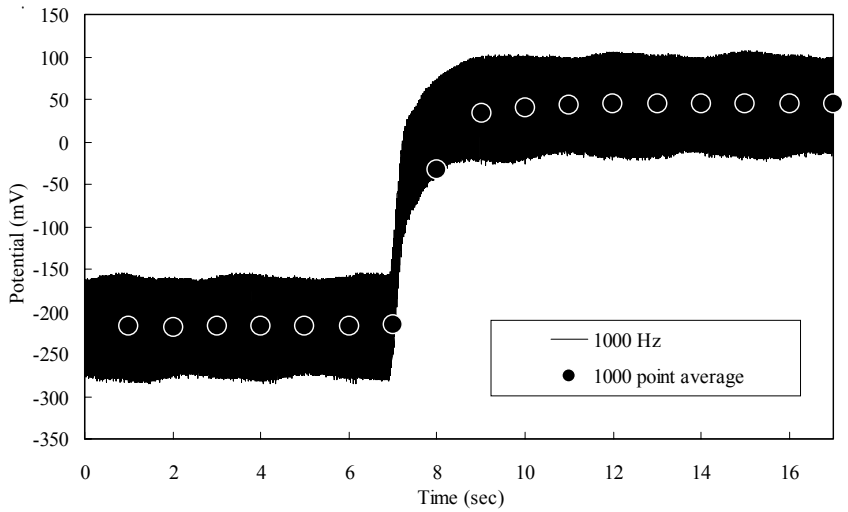


Fig. 34. Membrane potential with 1000 Hz sampling rate.

1000 Hz의 데이터에는 많은 잡음이 포함되어 있었으나 연속된 1000개의 데이터를 평균한 값에서는 노이즈가 제거됨을 확인할 수 있었다. 전위에 대해서 연속된 10개, 100개, 1000개의 데이터 평균을 계산하고 각각의 신호대잡음비를 계산하였다 (Table 58).

Table 58. S/N ratio changes according to the number of averaging point in the measurement system of membrane potential

	1000 Hz	10 point average/1000 Hz	100 point average/1000 Hz	1000 point average/1000 Hz
Stand deviation (mV)	42.51	21.53	0.87	0.81
S/N ratio	1.05	2.07	51.43	55.47

데이터의 개수가 증가함에 따라 S/N비가 증가하는 것을 볼 수 있었으며 100개, 1000개의 데이터 평균값에서는 표준편차가 0.87 mV, 0.81 mV로서 매우 작은 값을 나타내었다. 따라서, 막 전위 계측실험에서는 연속된 1000개의 데이터의 평균값을 저장하기로 하였다. 전위 계측장치의 정확도를 평가하기 위해서 electrode simulator (Mettler-Toledo, USA)를 이용하여 각 채널에 대해서 테스트 하였으며, Table 59에 제시된 바와 같이 0.24 mV 이하의 표준편차를 보였다.

Table 59. Accuracy estimation of measurement device for membrane potential

Channel	1	2	3	4	5	6
Standard deviation (mV)	0.04	0.05	0.24	0.08	0.11	0.20

제 3 절 다채널 맛 평가시스템을 이용한 시료분석과 결과 해석 및 일체화된 시작품 제작과 워크샵 개최

1. 재료 및 방법

가. 다채널 맛 평가시스템의 센서 어레이 개발

1) 전기활성물질 선정 및 고분자막 제조

맛 인식 신호처리 시스템을 포함한 다채널 맛 평가시스템에서 식품의 맛 차이를 인식하기 위한 맛 센서를 개발하기 위해 식품에 포함되는 각각의 전해질 물질 등에 대해 서로 다른 패턴으로 감응하는 개별 감응소자를 개발하여 이들로부터 비선택성 센서 어레이 (non-selective sensor array)를 구성하였다. 이 때, 고분자막 표면에 각종 지질물질이나 이온담체를 고정화하여 감응소자를 제조하였고 다음과 같은 배합비율을 적용하였다. Casting법에 의한 고분자막 제조 시, 고분자막의 재현성과 취급을 용이하게 하기 위하여 고분자 지지체, 가소제 (DOS, [Bis(2-ethylhexyl)sebacate]), 전기활성물질을 각각 66 : 33 : 1 등의 비율로 배합하여 THF 1 mL에 녹여서 이들을 혼합한 칵테일 용액을 제조하였다. 이를 직경 2.5 cm의 링 타입의 틀에 붓고 링의 윗부분을 여과지로 막은 상태로 상온에서 24시간 이상 THF를 증발시킴으로써 틀안에 균일한 표면의 고분자막을 형성할 수 있었다. 제작된 막의 두께는 대략 300 μm이었고 이를 유리병에 담아 저장 보관하였다. 이 때, 1, 2차년도에서 전기활성물질에 대한 각각의 감응도를 조사한 것을 바탕으로 하고 대상시료의 특성 등을 고려하여 총 8종의 전기활성물질을 선정하였다 (Table 60).

2) 8종 고분자막 센서 어레이의 제조

고분자막의 전위차를 측정하기 위하여 이온전극의 경우 상용의 Phillips 전극체 (Phillips IS-561)나 고분자막의 *in-situ* 장착이 가능한 자체 제작한 4채널 혹은 8채널 PVC 센서 어레이를 사용하였고 고형상 전극의 경우 침상 미세전극을 사용하였다. 이온전극의 내부 전해질용액 (inner filling solution)으로는 0.1 M NaCl, 0.1 M KCl, 0.195 M sodium phosphate dibasic-0.0305 M sodium phosphate monobasic-0.015 M NaCl 등을 이용하였다. Table 60의 지질물질이나 이온담체가 포함된 8종의 고분자막을 casting

후 5 mm 크기로 절단하여 부착하거나 *in-situ* 장착 혹은 dip coating에 의하여 전극체의 감응부에 형성시켰다. 각각의 시료에 대해서 8개의 맛 센서가 나타내는 전위값의 변화를 맛 인식 신호처리 시스템에 의하여 동시에 측정하도록 하였다.

Table 60. List of the electroactive materials used in the polymer membranes

No.	Electroactive material	Manufacturer
1	Calix[4]arene (4-tert-butylcalix[4]arene-tetraacetic acid tetraethyl ester)	Fluka Chemie AG
2	MDE (monensin decyl ester)	〃
3	Valinomycin	Sigma Co.
4	Nonactin	Fluka Chemie AG
5	TDDA (tridodecylamine)	〃
6	TDMA (tridodecylmethylammonium chloride)	〃
7	TOMA (tri-*n*-octylmethylammonium chloride)	〃
8	Mn-porphyrin (*meso*-tetraphenylporphyrin manganese(Ⅲ) chloride	〃

나. 맛 평가시스템 신호의 해석을 위한 인식 알고리즘 설계

본 연구의 맛 평가시스템에 사용되는 고분자막 센서 어레이는 비선택적 센서의 하나로서 교차감응특성이 존재하여 발생신호는 채널 사이에 다중공선성 (multi-colinearity)을 야기할 수 있으므로 각 채널의 신호를 주성분 (principal component)으로 전환하여 판별분석할 수 있도록 알고리즘을 설계하였다. 맛 센서 어레이의 출력 데이터는 짧은 시간에 많은 양의 데이터를 발생시키는 경우가 많으므로 2차원 또는 3차원의 데이터로 차원을 낮추는 방법으로 주성분 분석 (principal component analysis, PCA, Matlab 5.0, Mathwork)을 행하였다.

주성분 분석을 위해서는 센서 어레이의 신호를 데이터 행렬 X로 구성하여야 한다.

M개의 센서로부터 N개의 시료에 대한 데이터를 획득하였을 때 X는 M×N의 행렬로 표시할 수 있으며 열의 기준으로 정규화한 후에 X의 공분산 행렬을 계산한다. X의 공분산 행렬은 M×M의 XX^T로 나타난다. 공분산 행렬의 고유치 (eigen value)와 고유벡터 (eigen vector)를 계산하여 주성분 분석을 수행하였다. 각 고유벡터와 센서 어레이 신호의 내적 (inner product) 값들을 주성분이라 부르며 고유치가 가장 큰 고유벡터에 내적한 주성분의 값들을 제1 주성분 (first principal component), 다음으로 큰 고유치의 고유벡터에 대한 주성분의 값들을 제2 주성분 (second principal component)이라 부른다. 각 고유벡터의 방향은 데이터 행렬의 M 차원 공간상에서 변이를 각각 직교화 (orthogonal)된 방향으로 분해한 방향을 의미하며 데이터 행렬의 M 차원 공간상에서 변이 중 고유벡터의 방향에 의해서 설명할 수 있다. 주성분 분석을 통해 센서 어레이의 각 센서별 데이터에 존재하는 공선성을 제거할 수 있으며 서로간에 독립적인 변동을 계산할 수 있다. 일반적으로 센서 어레이에서 발생하는 신호의 유의한 변이의 대부분을 제1, 2 주성분으로 설명할 수 있기 때문에 제1, 2 주성분으로 이루어진 주성분 공간상에 각 센서 어레이의 신호를 표현할 수 있으며 데이터 처리에서의 직관적인 분석을 가능하게 한다. 따라서, 주성분 분석을 통해 센서 어레이의 신호에서 정보추출의 가능성 판단과 필요에 따라서는 판별분석까지 가능하다.

본 연구에서는 다채널 맛 평가시스템 센서 어레이의 전위차 데이터에 대해서 주성분 분석을 수행함으로써, 액상음료 및 주류의 경우 각각 다른 종류에 대한 판별분석을 행하였고 혼합액 실험에서는 계산된 주성분의 값을 이용한 맛의 정량화 가능성까지 모색하고자 하였다.

다. 센서 어레이 개별 소자의 감응특성 및 실제시료 분석

1) 개별 소자의 감응특성 분석을 위한 맛 용액 제조

다채널 맛 평가시스템의 센서 어레이를 구성하는 맛 센서 8종의 고분자막에 사용된 전기활성물질은 주로 양이온이나 음이온에 감응하므로 기본 맛 5가지 중 신맛과 짠맛을 선정하여 이에 대한 감응도를 살펴보기로 하였다. 신맛 물질로 구연산을, 짠맛 물질로는 식염을 사용하여 농도별 맛 용액을 제조하였으며, 아울러 양이온성 및 음이온성 물질로 KCl과 NaBr을 실험하였다. 고분자막의 반응 기준물질은 50 mM Tris buffer (pH 7.0)에 5 mM NaCl, 0.5 mM citric acid, 0.1 mM KCl를 혼합한 용액을 사용하였다. 이를 맛 평가시스템의 반응 cell에 채우고 센서부를 안정시킨 후 각 시료의 감응도를 살펴보았다.

2) 실제시료 분석

가) 전통음료 및 주류의 판별분석

본 연구에서 개발된 맛 평가시스템의 응용가능성을 평가하고자 현재 시중에 유통되고 있는 액상시료 중에서 과실음료 16종, 이온음료 4종, 녹차음료 5종을 구입하였으며 소주 7종, 과실주 6종, 막걸리 5종 등 주류도 구입하였다. 예비실험 결과, 희석하지 않은 시료의 경우 막 표면에 당분 등 시료의 매트릭스가 흡착되어 막의 안정적인 전위차 발생을 방해하고 지속적인 전위차 drift를 야기하였다. 따라서, 시료에 증류수를 첨가하여 각각의 시료를 30%로 희석한 것을 분석용 시료로 하였다. 전자혀 시스템에 적용하기 전에 증류수에 담가 두어 고분자막을 수화시켰으며, 시료당 반응시간은 2분으로 하였고 1회 분석 후에는 증류수에 5분간 담그면서 막을 세척하였다.

나) 김치숙성 모니터링에 적용

백김치와 고춧가루로 버무린 배추김치를 대상으로 저장시간 및 저장온도에 따른 맛 평가시스템의 감응도를 측정하였다. 이 때, 시료로는 시중에서 당일 제조한 김치를 구입하여 공시하였으며 김치를 300 g씩 칭량한 후 마쇄하여 김치즙액 (juice)을 추출하고 4, 10, 25℃ 온도조건에 따라 저장하면서 하루 간격씩 취하여 30%로 희석한 후 분석하였다. 한편, 김치의 경우 pH와 적정산도가 발효과정 중의 품질지표로서 생산공장 등에서 널리 사용되므로 비교실험의 목적으로 저장온도와 저장기간에 따라 김치시료의 pH와 적정산도를 측정하였다.

다) 간장의 판별분석

시중에서 유통되고 있는 간장을 각 제조회사나 제조방법별로 모두 16종을 구입한 것을 30% 희석하여 맛 평가시스템의 분석용 시료로 사용하였다. 간장의 짠맛에 대한 정량적 비교실험을 위하여 K_2CrO_4를 지시약으로 하는 침전적정법인 Mohr법을 이용하여 간장 중의 Cl량을 분석하였으며 간장의 신맛은 적정산도를 측정하여 평가하였다.

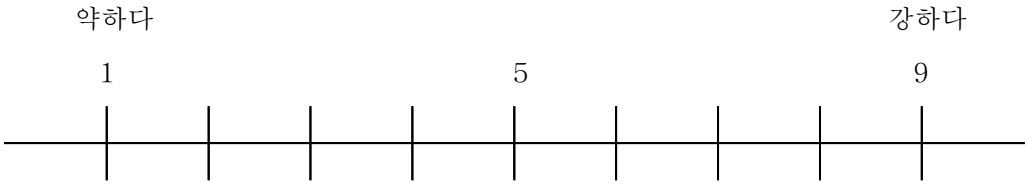
한편, 맛 평가시스템에 의한 분석결과와 비교하기 위하여 간장 25종의 짠맛, 신맛, 향 및 색의 정도에 대한 관능검사를 9점척도에 의하여 다음과 같이 실시하였다 (Fig. 35)

관 능 평 가 서

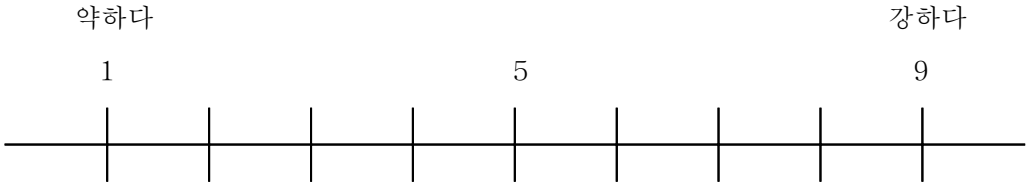
이름 :

본 연구팀에서는 간장에 대한 맛 평가를 하고자 합니다.
각각의 시료를 준비되어 있는 스포이드로 한방울 찍어 맛을 보신 후 다음의 사항에 대하여 느끼는 정도를 표시하여 주시면 감사하겠습니다.

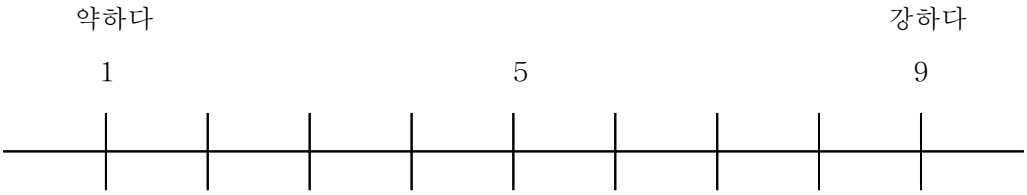
1. 간장의 짠맛 정도는 어떠하다고 느끼십니까?



2. 간장의 신맛 정도는 어떠하다고 느끼십니까?



3. 간장의 향은 어떠하다고 느끼십니까?



4. 간장의 색은 어떠하다고 느끼십니까?

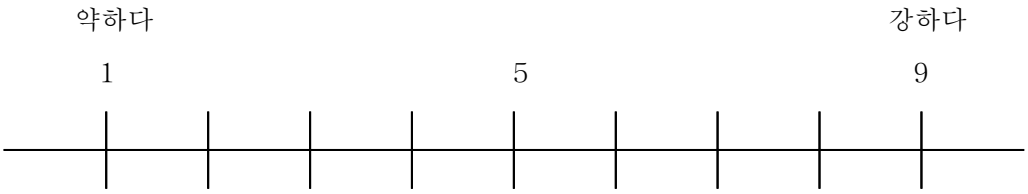


Fig. 35. Questionnaire for the sensory evaluation of soybean sources.

라. 센서 어레이의 개선

다채널 맛 평가시스템의 센서 어레이를 구성하는 맛 센서로서 이온전극을 사용하면 고형상 전극을 사용하는 경우에 비하여 실제시료 계측에서 센서 신호의 재현성과 안정성이 보다 양호한 것으로 판단되었다. 그러나, 이온전극의 고분자막은 casting법에 의하여 미리 성형한 후 일정한 크기로 절단하고 전극의 감응부에 접착시키는 복잡한 과정을 거쳐야 하며, 또한 이 과정은 대단히 숙련된 기술을 필요로 하므로 센서 어레이를 구성하는데 상당한 시간이 필요하다.

이러한 문제점을 개선하고자 본 연구에서는 PVC 관에 4개 혹은 8개의 전극형태의 공극을 만들고 여기에 테프론 봉을 삽입하여 고분자막이 형성될 수 있는 공간을 확보한 후 고분자막 칵테일 용액을 가하여 증발시키고, 고분자막이 형성되면 테프론 봉을 빼는 일련의 과정에 의하여 *in-situ* 상태로 고분자막이 부착된 맛 센서 어레이를 제작하였다.

마. 맛 평가시스템 시작품 제작 및 워크샵 개최

맛 인식 신호처리 시스템의 제반 구성요소를 하나의 케이스 안에 집적하여 일체화시킨 맛 평가시스템의 시작품을 제작하였으며 이 시작품을 이용하여 개발기술의 보급과 활용을 위한 워크샵을 식품산업과 관련된 대학, 연구기관, 산업체의 연구인력 25인을 대상으로 “전자혀에 의한 식품의 판별분석 워크샵”이란 제목으로 2003년 8월 12일 한국식품개발연구원에서 개최하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 센서 어레이 개별소자의 감응특성

다채널 맛 평가시스템의 센서 어레이를 구성하는 각각의 맛 센서에 대하여 전위차법에 기반하여 신맛과 짠맛의 발현물질들에 대한 응답특성을 분석하였다. 이 때, 신맛과 짠맛을 대표하는 물질로 각각 선정된 구연산과 식염을 농도별로 조제하였으며 양이온과 음이온의 대표물질로서 KCl과 NaBr도 농도별로 조제하여 실험에 사용하였다.

Calixarene 계열의 물질은 양이온들에 의해 서로 다른 결합특성을 보이며 이로 인해 발생되는 전기화학반응 특성도 달라진다. Calix[4]arene는 Na^+ 이온선택성 전극의 개발에 많이 이용되는 물질이다. 식염의 농도를 달리하면서 감응도를 살펴 본 결과, 시료의 투입 시부터 전위값의 변화가 발생하였으며 약 50초 이내에 반응이 평형상태에 도달하였다. 시료농도에 따라 전위값이 다르게 나타나고 이것을 시료농도의 로그값에 대한 전위의 변화양상으로 Fig. 36에 나타내었다. Na^+ 이온에 대해서는 10^{-6} M에서부터 전위값의 변화가 나타났으며 calix[4]arene막의 Na^+ 이온에 대한 최저 감응농도가 10^{-5} M이라는 연구결과와 비슷하였다. Na^+ 이온 10^{-5} M에서 10^{-1}M까지의 전위값은 -219.0~60.6 mV이었으며 이들의 기울기값은 0.9686이었다.

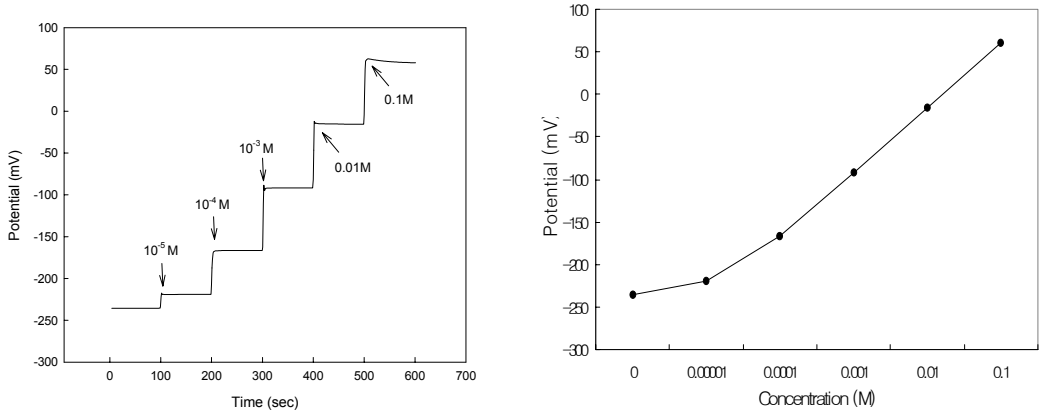


Fig. 36. Potential change by calix[4]arene membrane at various NaCl concentrations.

MDE막은 Na^+, K^+, Li^+, Rb^+ 등의 양이온에 대해 비선택적으로 감응하는 것으로 알려져 있다. MDE막을 이용해서 식염에 대한 반응실험을 해보았다. 시료주입부터 전위값의 변화가 일어났으며 약 50초 내에 안정되었다. Calix[4]arene막에서와 마찬가지로 Na^+ 이온에 대한 전위값의 변화폭이 가장 크게 나타났다. 식염 10^{-5} M에서부터 전위값의 변화가 발생하였으며 10^{-5} M에서부터 10^{-1} M 농도까지 나타난 전위값은 -181.7~55.8 mV이었으며 이들 농도에 대한 최대 기울기는 0.9284로 나타났다 (Fig. 37).

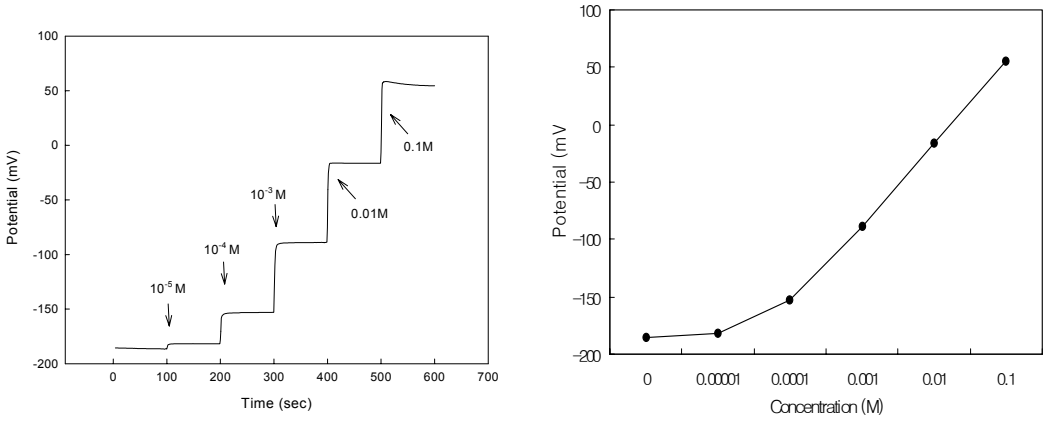


Fig. 37. Potential change by MDE membrane at various NaCl concentrations.

Valinomycin은 K^+ 이온에 대한 선택성이 높은 전기활성물질이며 수용액 중의 K^+ 이온이 막 표면의 valinomycin과 결합하여 막 내부로 확산됨으로써 막 전위를 발생시킨다. Fig. 38은 KCl 농도증가에 따른 전위의 변화양상과 시료농도의 로그값에 대한 전위값의 변화량을 보여준 것이다. Valinomycin이 수용액 속의 양이온에 감응하여 시료투입 후 수초이내에 평형상태에 도달하였으며 이후에는 안정된 전위값을 보여주었다. K^+ 이온의 최저농도인 10^{-6} M에서부터 전위값이 변화하였으며 K^+ 이온 농도 10^{-5} M에서 10^{-1} M의 범위에서 전위값은 -221.6~52.9 mV로 나타났고 이들의 최대 기울기는 0.993이었다. 한편, valinomycin막은 유기산의 양이온인 H^+ 이온에 감응하지 않으므로 구연산이나 주석산, 젖산에 대한 반응도는 미미한 것으로 나타났다 (data not known).

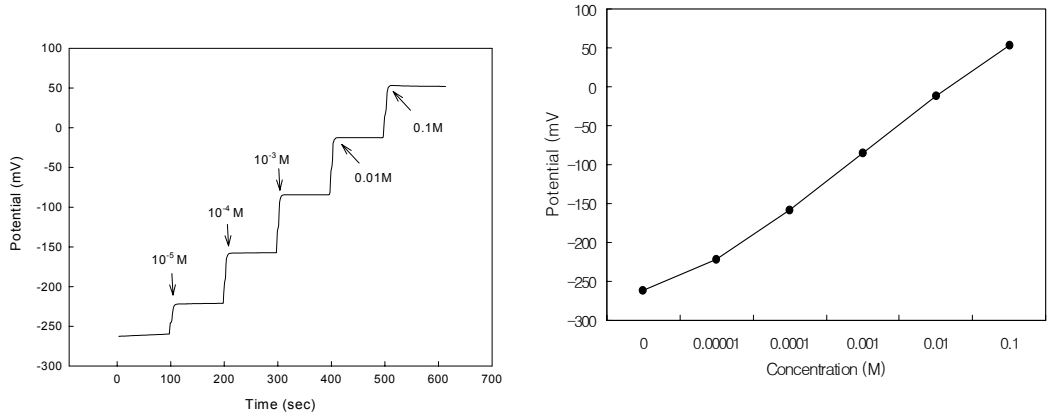


Fig. 38. Potential change by valinomycin membrane at various KCl concentrations.

Nonactin막의 경우 양이온에 감응하는 것으로 나타났으며 10^{-4} M에서부터 반응을 나타내었다 (Fig. 39). K^+ 이온의 농도 10^{-5} M에서 10^{-1} M까지의 범위에서 전위값은 -133.2~39.0 mV 범위에서 나타났으며 최대 기울기는 0.8594이었다. 다른 전기활성물질에 비해서 농도에 따른 전위값의 변화량 (172.2 mV)이 가장 작게 나타났다.

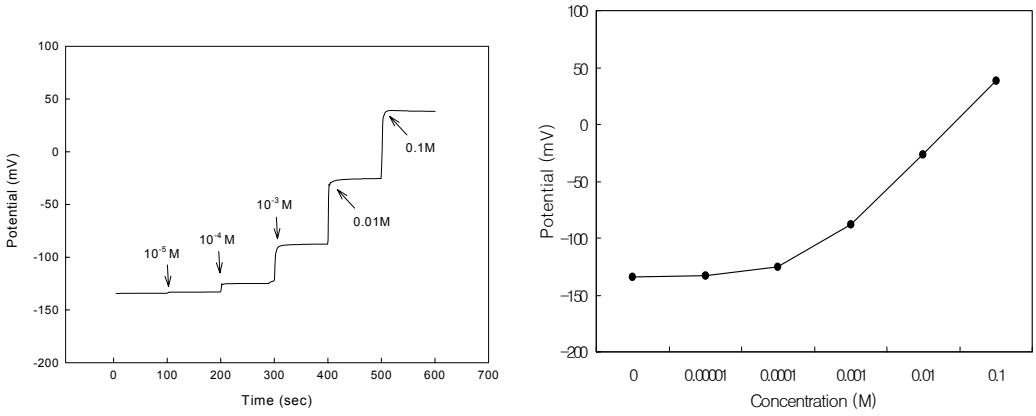


Fig. 39. Potential change by nonactin membrane at various KCl concentrations.

신맛의 발현물질로서 H^+ 이온의 양 또는 해리하는 유기산 또는 무기산 양의 계측은 신맛의 정량을 가능하게 할 수 있다. 신맛의 대표물질로서 구연산 주입 직후부터 전위값의 변화가 발생하였고 50초 이내에 안정되었다. 구연산 농도 10^{-5} M에서부터 10^{-3} M까지는 서서히 전위값의 변화가 생겼으나 10^{-2} M에서부터는 급격한 반응을 나타내어 고농도에서 TDDA막의 반응성이 높음을 알 수 있었다 (Fig. 40). 이들 농도구간에서 전위값은 99.1~523.7 mV이었으며 전위값의 변화량은 424.6 mV로서 다른 막들에 비해서 크게 나타났다.

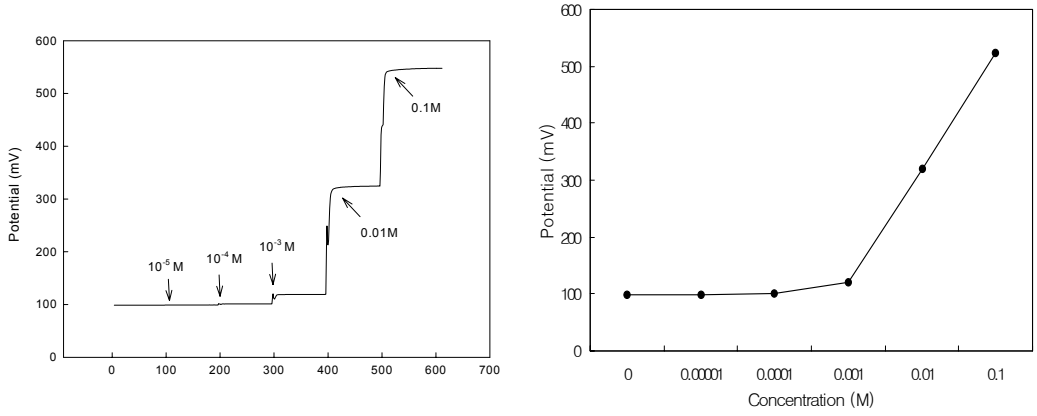


Fig. 40. Potential change by TDDA membrane at various citric acid concentrations.

음이온과 전기화학 반응을 일으키는 대표적인 물질에는 4차 암모늄염이 있으며 tridodecylmethylammonium chloride (TDMA), tetraoctadecylammonium bromide, tridodecylmethylammonium nitrate 등이 이온선택성 전극의 개발에 이용될 수 있다. 음이온에는 I^-, Br^-, Cl^- 이온 등이 있으며 이들 중 NaBr을 투입하여 반응정도를 살펴보았다. 맛물질 투입 후 전위값의 변화가 발생하였으며 약 50초 이내에 평형상태에 도달하였다. 막 전위의 변화양상을 보면 농도증가에 따라 막 전위가 감소하였는데 이는 고분자막이 수용액 속의 음이온에 감응한다는 것을 의미한다. NaBr에 대해서 10^{-4} M에서부터 전위값의 변화가 발생하는 것을 볼 수 있으며 TDMA막의 최저 감응농도에 대한 전위값은 양이온의 경우보다 현저하게 높음을 알 수 있었다 (Fig. 41). NaBr에 대한 반응에서 10^{-3} M에서 10^{-1} M 농도의 로그값에 대한 전위값의 변화량은 156.9 mV로 나타났다. 음이온이 양이온에 비하여 수용액에 안정되며 비슷한 원자번호의 양이온에 비해서 이온반

경이 더 커서 전기활성물질과의 반응이 작게 나타나기 때문에 전위값의 변화율이 작게 나타난 것으로 생각된다.

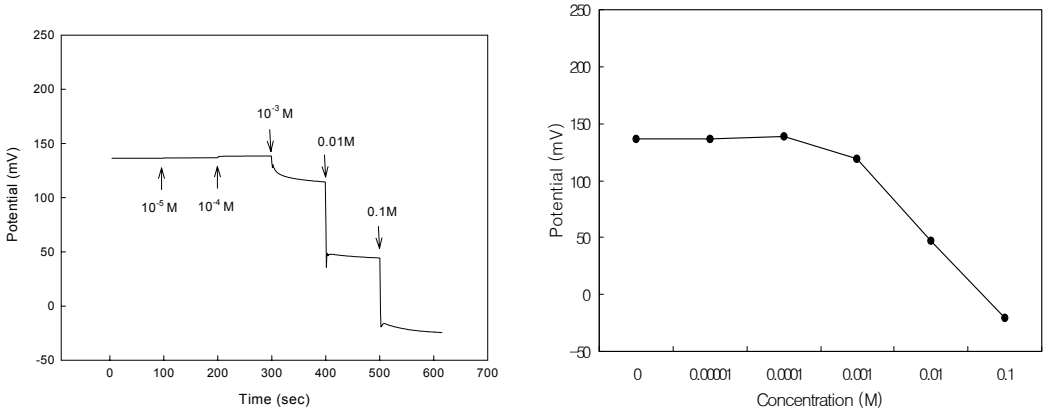


Fig. 41. Potential change by TDMA membrane at various NaBr concentrations.

TOMA막의 경우 음이온에 대한 반응을 10^{-5} M에서부터 보여주었다. NaBr의 농도에 따른 전위값은 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 NaBr 10^{-5} M에서 10^{-1} M의 구간에서 나타난 전위값의 변화량은 149.9 mV로 나타났다. TDMA막보다는 반응 감응도가 다소 낮았으나 기울기값은 0.8636으로 오히려 크게 나타났다. 이로써 TOMA막도 음이온에 대해서 반응하는 막으로서 활용할 수 있을 것으로 판단된다 (Fig. 42).

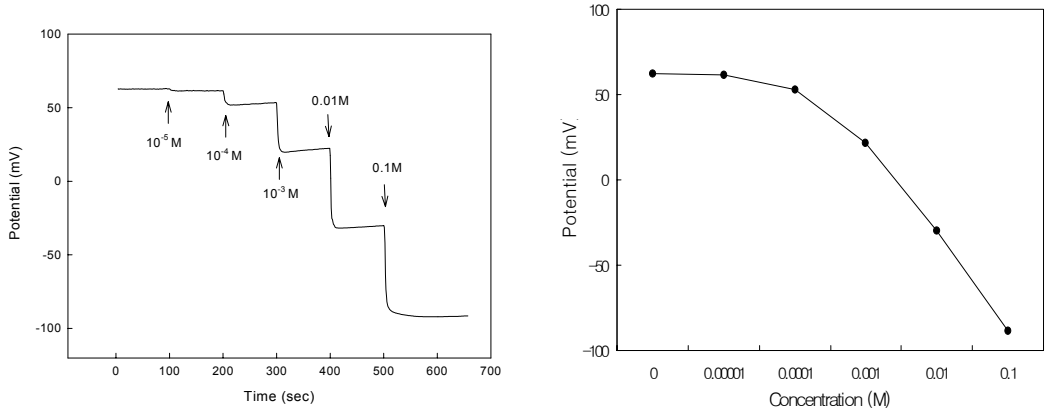


Fig. 42. Potential change by TOMA membrane at various NaBr concentrations.

음이온 선택계수의 순서는 Hofmeister 서열에 의하면 I^- = Br^-〉 Cl^-로서 이는 음이온의 친유성이 큰 정도에 따른 순서이며 음이온선택성 전극은 친유성이 큰 물질에 강하게 감응한다. 일반적으로 신맛 반응실험에서 구연산, 주석산, 젖산의 순서로 전위가 감소한다 (data not known). 탄소수가 구연산은 6개, 주석산은 4개, 젖산은 3개로 구성되어 있는 분자구조를 가지며 일반적으로 분자를 구성하는 탄소의 수가 증가함에 따라 친유성이 커진다. 따라서, 유기산의 반응에서 역시 친유성의 정도에 따라 전위값의 변화가 발생할 것으로 판단된다. Mn-porphyrin 물질은 Hofmeister 서열에서 이탈된 감응특성을 나타내는 전기활성물질 중의 하나이며 맛물질로 NaBr을 투입한 후부터 전위값이 변화하여 약 50초 이내에 안정되었으며 TDMA막과 마찬가지로 전위가 감소하는 양상을 보였다. NaBr 농도 10^{-4} M에서부터 전위값의 변화가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며 NaBr 농도 10^{-5} M에서 10^{-1} M 범위에서의 농도의 로그값에 대한 전위값의 변화량은 272.7 mV이었고 이들의 최대 기울기값은 0.9152로 나타나 TDMA막이나 TOMA막의 경우보다 음이온에 대해 우수한 감응특성을 보여줌을 알 수 있었다. Mn-porphyrin의 경우 음이온에 대한 선택성 순서는 I^- 〉 Br^- = Cl^-로 나타나는데 이것은 Hofmeister 서열에 의한 음이온의 반응에서 어느 정도 이탈된 것이다. Mn-porphyrin막은 수용액 속에서 TDMA막과 다른 패턴으로 음의 전해질에 대한 정보를 제공할 것으로 판단된다 (Fig. 43).

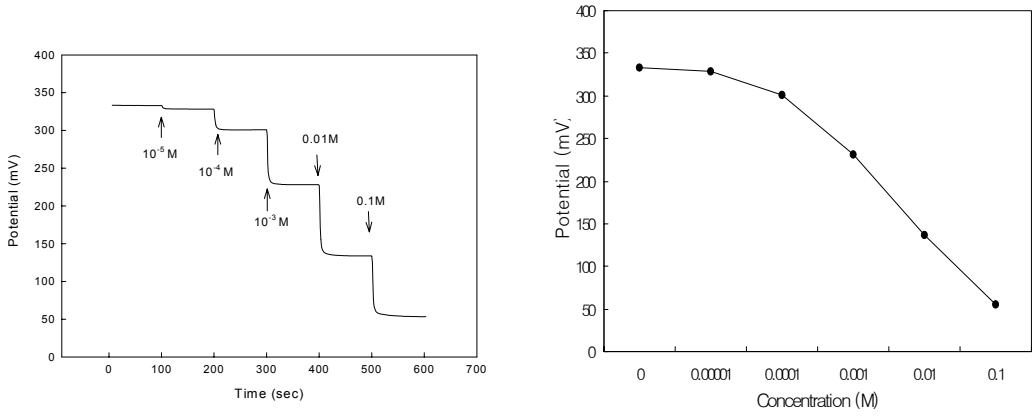


Fig. 43. Potential change by Mn-porphyrin membrane at various NaBr concentrations.

나. 실제시료 분석

1) 전통음료 등 액상음료의 맛 판별분석

전자혀의 응용가능분야로는 액상식품의 맛 정량화와 여러가지 맛물질이 혼합되어 있는 식품의 판별 및 인식을 들 수 있다. 액상식품의 맛 정량화 연구는 식품의 신맛 또는 짠맛 등의 정도를 수치화하는 작업으로서 식품 맛의 객관적인 제어를 가능하게 한다. 식품의 판별 및 인식은 식품재료 또는 공정 및 환경의 변화에 따른 식품의 맛의 차이를 판별하고 인식함으로써 균일한 맛 품질을 가진 식품을 생산하는데 응용될 수 있다. 본 연구에서는 액상식품에 대한 맛 판별 가능성의 평가를 위하여 과실음료, 이온음료 등의 전통음료를 포함하는 액상음료를 대상으로 본 연구에서 제작한 맛 평가시스템을 이용하여 각 시료들간의 판별분석을 행하였다.

Fig. 44는 오렌지주스, 감귤주스, 매실주스, 이온음료, 녹차음료 등 5가지 종류의 시료군에 대하여 센서 어레이를 구성하는 8개의 감응소자가 나타내는 전위값을 표시한 것이다. 이온음료의 경우 8종의 고분자막간의 전위값의 차가 가장 작게 나타났으며 녹차음료의 경우는 다른 음료에 비해 낮은 전위값을 나타내었다.

이들 과실음료에 대한 맛 평가시스템의 감응 데이터에 대해서 주성분 분석을 행하여 각 센서의 신호에 대한 정규화 (normalization)를 행하였다. 이들 정규화된 데이터에 대한 주성분 분석은 제1 주성분과 제2 주성분이 전체 데이터 변이의 68.5% 및 21.5%를 각각 설명하는 것으로 나타났다 (Fig. 45). Fig. 46은 오렌지, 감귤, 매실주스 등 과실주스에 대한 제1 주성분과 제2 주성분으로 이루어지는 공간상에 각 시료의 맵핑 결과를 보여주며, 과실주스의 종류에 따른 공간상에서의 판별이 가능한 것으로 나타났다.

Fig. 47을 보면 녹차음료나 이온음료 등은 제1 주성분들만으로도 각 시료들의 구분이 가능한 것으로 나타났으며 매실주스의 경우 제3 주성분값이 큰 것으로 나타났다. 특히, 오렌지주스나 감귤주스는 원료의 유사성으로 인해 색, 향, 맛이 매우 유사하지만 전자혀를 이용하여 이들의 맛 차이를 판별할 수 있었다.

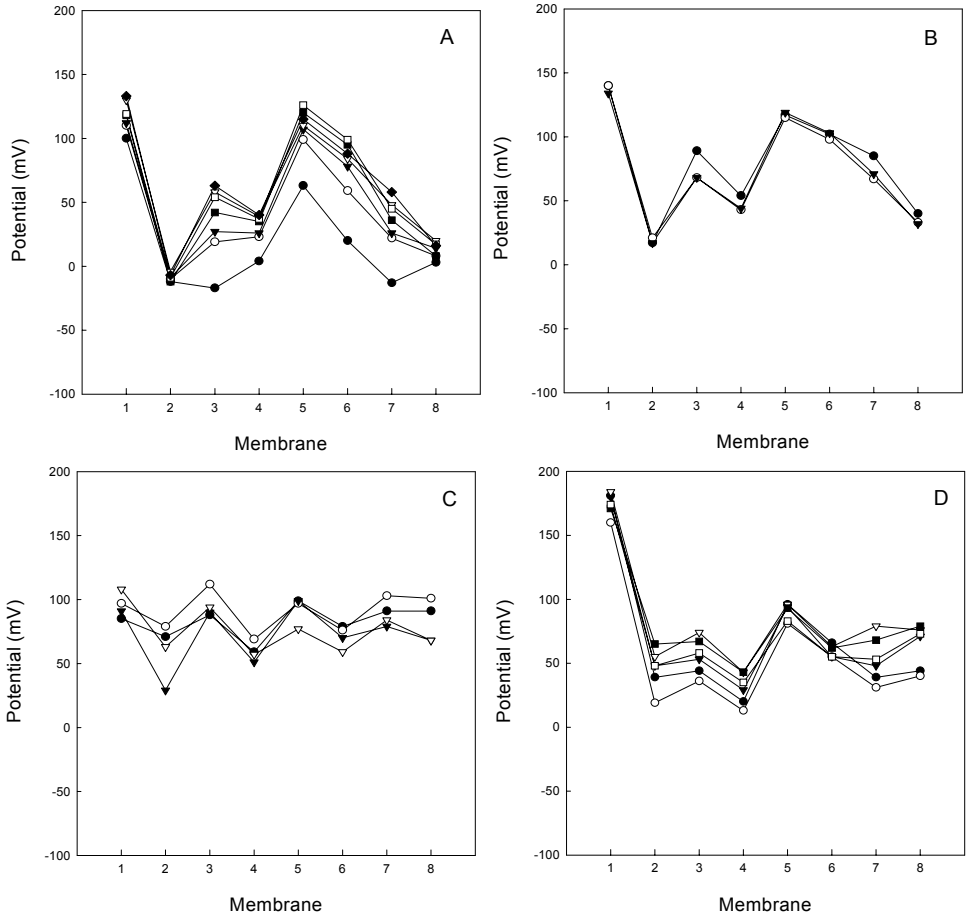


Fig. 44. Responses of the individual taste sensors in the taste evaluation system to various beverages.

A, orange juice; B, tangerine juice; C, ionic drink; D, *ume* juice; E, green tea.

1, Mn-porphyrin; 2, TDMA; 3, TOMA; 4, calix[4]arene; 5, valinomycin; 6, nonactin; 7, MDE; 8, TDDA.

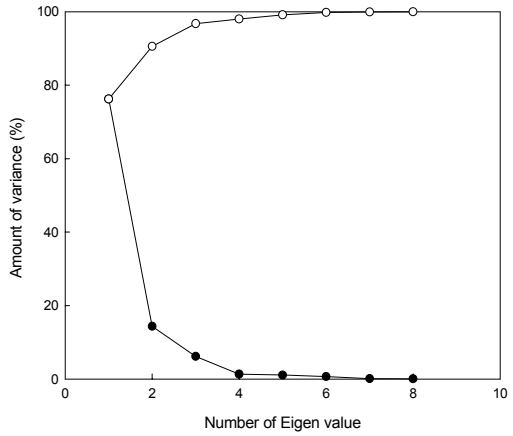


Fig. 45. Amount of variance of PCs for the signal data on beverages. ○, variance; ●, accumulated variance.

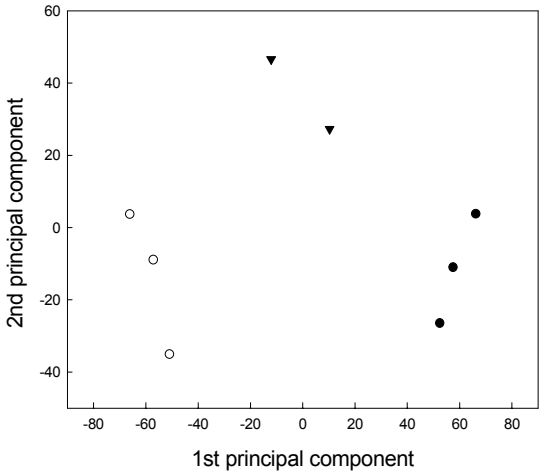


Fig. 46. Separation of orange (●), tangerine (○) and *ume* (▼) juice in the principal component space.

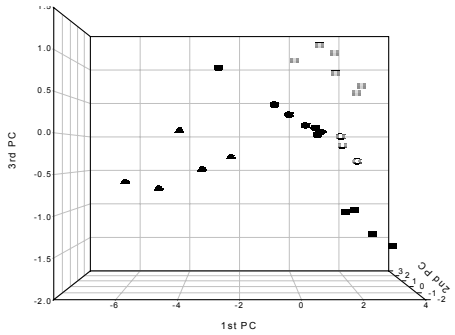


Fig. 47. Principal component analysis for the signal data on beverages. ●, orange juice; ○, tangerine juice; ■, ionic drink; □, *ume* juice; ▲, green tea.

이온전극을 사용하는 맛 평가시스템에 의한 액상음료의 판별분석 결과와 비교하기 위하여 고형상 전극인 침상 미세전극으로 센서 어레이를 구성한 맛 평가시스템을 사용하여 액상음료에 대한 분석을 행하였다. 이 때, 각각의 고분자막 맛 센서의 제조는 dip coating에 의하여 고형상 전극을 칵테일 용액에 담근 후 꺼내 건조하는 과정을 3~4회 반복하여 행하였다. 1 mM의 KCl을 바탕용액으로 하고 안정된 전위값이 나온 후 오렌지주스, 감귤주스, 이온음료에 대한 반복측정을 행하였다. 침상 미세전극을 이용하여 맛 성분을 분석한 경우에도 이온전극을 이용한 경우와 마찬가지로 제1 주성분으로 85% 이상 분석가능한 것으로 나타났다 (Fig. 48). 이를 여러 가지 방법으로 맵핑하여 Fig. 49, 50, 51에 나타내었다. 침상 미세전극의 경우에도 오렌지주스와 이온음료의 경우는 확실히 구분이 되는 것을 알 수 있었으나 오렌지주스와 감귤주스의 구분은 이온전극을 이용한 경우보다는 뚜렷하게 나타나지 않았다.

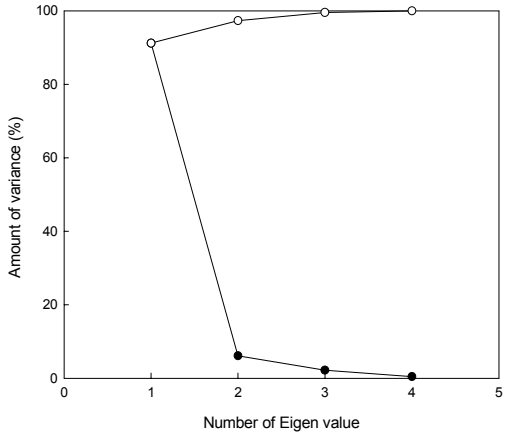


Fig. 48. Amount of variance of PCs for the signal data on beverages measured by the taste evaluation system using the solid-state sensor array. ○, variance; ●, accumulated variance.

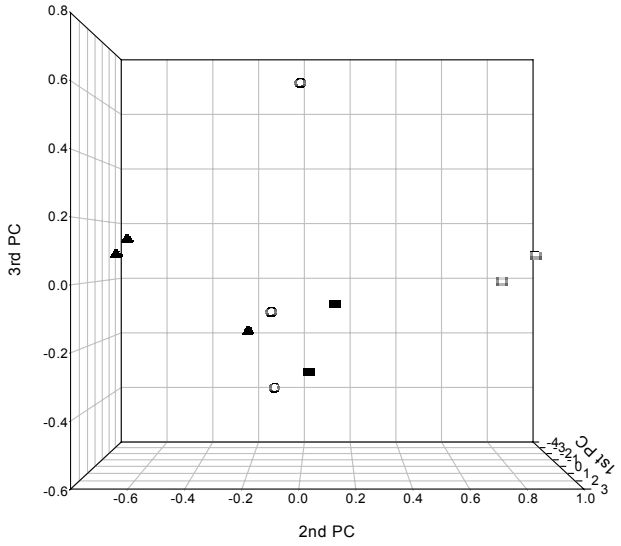


Fig. 49. Separation of orange, tangerine and *ume* juice, and ionic drink in the principal component space by the taste evaluation system using the solid-state sensor array. ○, orange juice; □, tangerine juice; ■, *ume* juice; ▲, ionic drink.

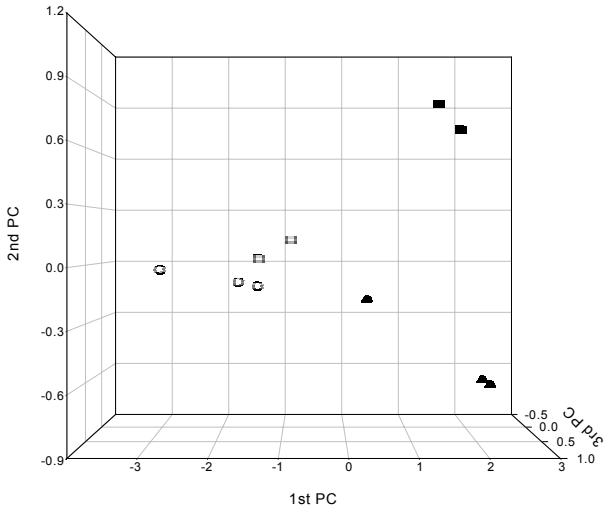


Fig. 50. Separation of orange, tangerine and *ume* juice, and ionic drink in the principal component space by the taste evaluation system using the solid-state sensor array. ○, orange juice; □, tangerine juice, ■, *ume* juice; ▲, ionic drink.

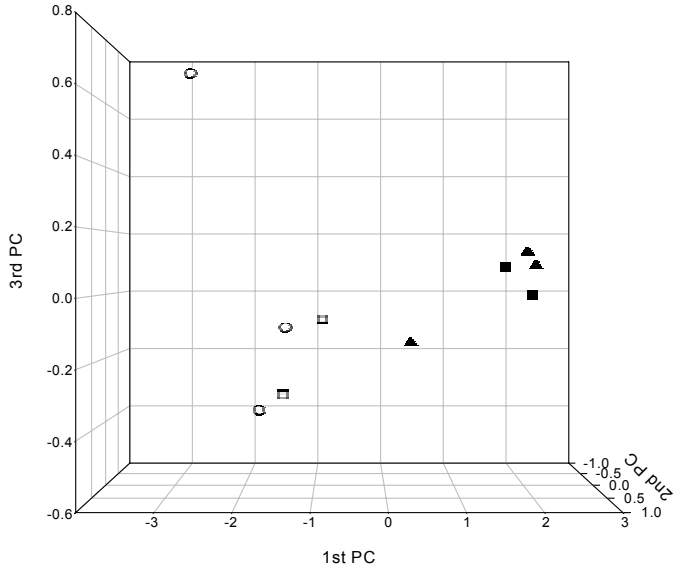


Fig. 51. Separation of orange, tangerine and *ume* juice, and ionic drink in the principal component space by the taste evaluation system using the solid-state sensor array. ○, orange juice; □, tangerine juice; ■, *ume* juice; ▲, ionic drink.

2) 주류의 맛 판별분석

본 연구에서는 주류식품의 맛 판별분석을 위하여 과실주, 소주, 막걸리를 종류별로 구입한 후 다채널 맛 평가시스템의 센서 어레이를 구성하는 개별 맛 센서에 의하여 분석하였다.

소주 7종, 매실주 6종, 막걸리 5종에 대한 맛 평가시스템 센서 어레이의 감응 전위값을 Fig. 52에 나타내었다. 매실주의 경우에 각 시료간 전위값의 진폭이 가장 작았으며 소주의 경우는 이와 반대로 각 시료간 전위값의 진폭이 가장 큰 것으로 나타났는데 이와 같은 현상은 이들 주류의 알콜농도의 차에 주로 기인하는 것으로 여겨진다. 이들 값에 대해서 주성분 분석을 통해 각 센서의 신호에 대해서 정규화를 행하였다. 이들 정규화된 데이터에 대한 주성분 분석은 제1 주성분과 제2 주성분이 전체 데이터 변이의 40%와 65%를 각각 설명하는 것으로 나타났다 (Fig. 53). Fig. 54는 제2 주성분과 제3 주성분으로 이루어지는 공간상에 각 시료의 맵핑 결과를 보여주며 각각의 주류의 종류에 따른 맛 차이를 쉽게 판별할 수 있었다.

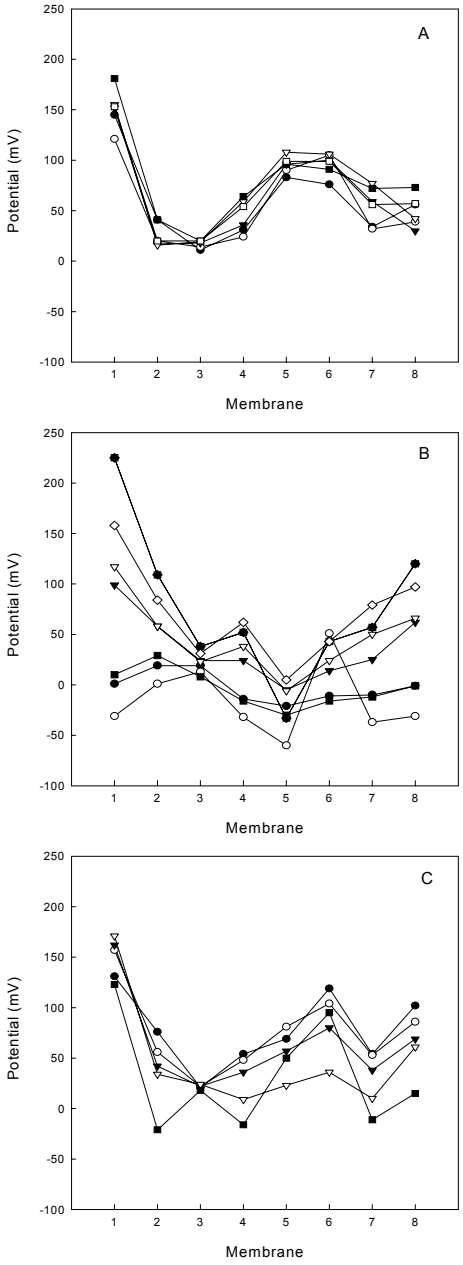


Fig. 52. Responses of the individual taste sensors in the taste evaluation system to various liquors. A, *ume* wine; B, *soju*; C, *macgulri*. 1, Mn-porphyrin; 2, TDMA; 3, TOMA; 4, calix[4]arene; 5, valinomycin; 6, nonactin; 7, MDE; 8, TDDA.

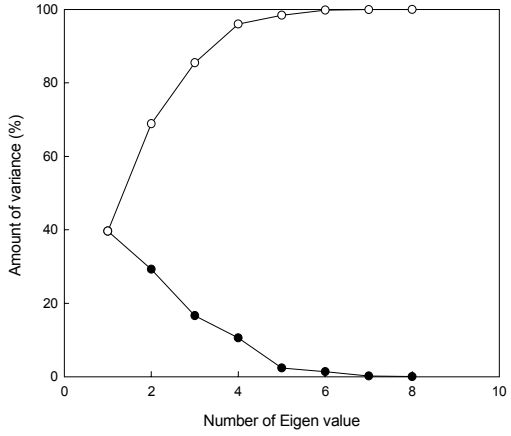


Fig. 53. Amount of variance of PCs for the signal data on liquors. ○, variance; ●, accumulated variance.

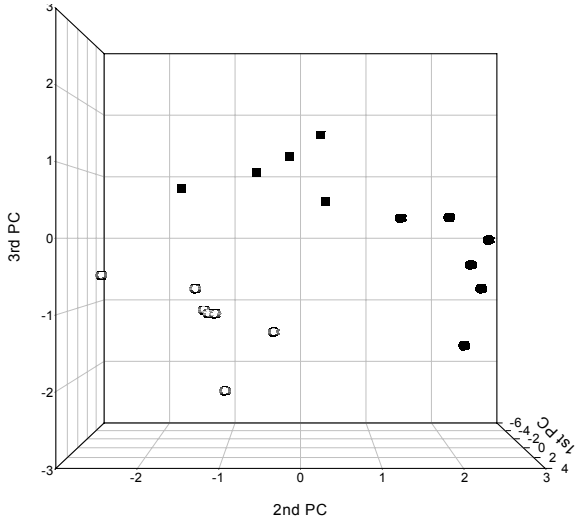


Fig. 54. Principal component analysis for the signal data on liquors. ●, *ume* wine; ○, *soju*; ■, *macgulri*.

3) 맛 평가시스템을 이용한 김치 숙성 모니터링

김치의 맛은 김치를 제조할 때 사용되는 재료와 숙성조건들에 의해서 결정되며 현재 대표적인 김치 맛의 인자로는 젖산, 적정산도 및 pH가 있다. 기존의 연구결과에 의하면 젖산의 양은 김치에 포함되어 있는 염과 숙성온도, 숙성시간에 따라 변화되며 0.4~0.7% 수준일 때 식용으로 가능한 것으로 보고되고 있다.

Fig. 55와 56은 백김치와 고춧가루로 버무린 배추김치에 있어 저장온도를 달리하였을 때 저장기간에 따른 산도와 pH의 변화를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 염과 숙성온도를 고정시킨 상태에서 숙성기간에 따른 맛 평가시스템의 감응양상을 측정한 후 데이터에 대한 분석결과와 산도와의 관계를 구하고자 하였다.

Fig. 57은 백김치를 4℃에서 저장하면서 전자혀의 감응소자별 감응양상을 측정한 것이다. 센서 어레이의 8종 고분자막은 모두 저장시간이 경과함에 따라 전위값이 증가하는 경향을 보여주었다. 표준물질을 대상으로 하는 실험에서 음이온선택성 감응소자의 경우 음이온의 증가에 따라 막 전위가 감소하는 경향을 보이지만 본 실험에서는 작게나마 증가하고 있는데 이러한 현상은 김치가 숙성됨에 따라 발생하는 수소이온의 작용에 의한 것으로 생각된다. Fig. 58은 배추김치를 4℃에서 저장하면서 전자혀의 감응소자별 감응양상을 측정한 것이다. 백김치의 경우와 동일하게 맛 센서 어레이의 개별 센서는 모두 저장시간이 경과함에 따라 전위값이 대체로 증가하는 경향을 보여주었으나 전위값의 변화의 위치는 조금씩 다른 것으로 나타났으며 음이온선택성 감응소자의 경우 막 전위가 작게나마 증가하는 현상도 백김치의 경우와 같이 설명할 수 있을 것으로 여겨진다.

Fig. 59, 60, 61은 백김치에 있어서 8종 고분자막 전체와 양이온 및 음이온과 반응하는 고분자막으로 각각 나누어 데이터 변이와 저장기간에 따른 제1, 제2 및 제3 주성분의 변화를 표시한 것이다.

백김치의 제1 주성분과 제2 주성분의 PCs 결과와 적정산도와의 상관성을 함께 나타내었을 때, Fig. 62에서 볼 수 있는 것처럼 제2 주성분과 적정산도간에는 숙성기간 중 밀접한 상관관계가 관찰되었다. 이 결과는 맛 평가시스템에 의한 분석결과를 활용하여 김치의 저온 숙성과정을 제어할 수 있는 가능성을 보여준다.

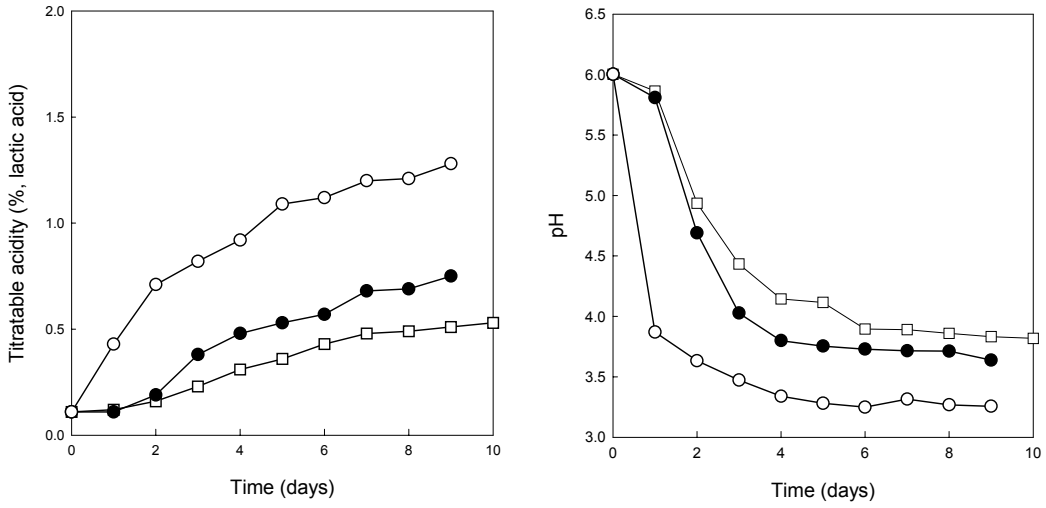


Fig. 55. Changes in the titratable acidity and pH in *baek-kimchi* during the storage for 10 days at different temperature. ○, 25℃; ●, 10℃; □, 4℃.

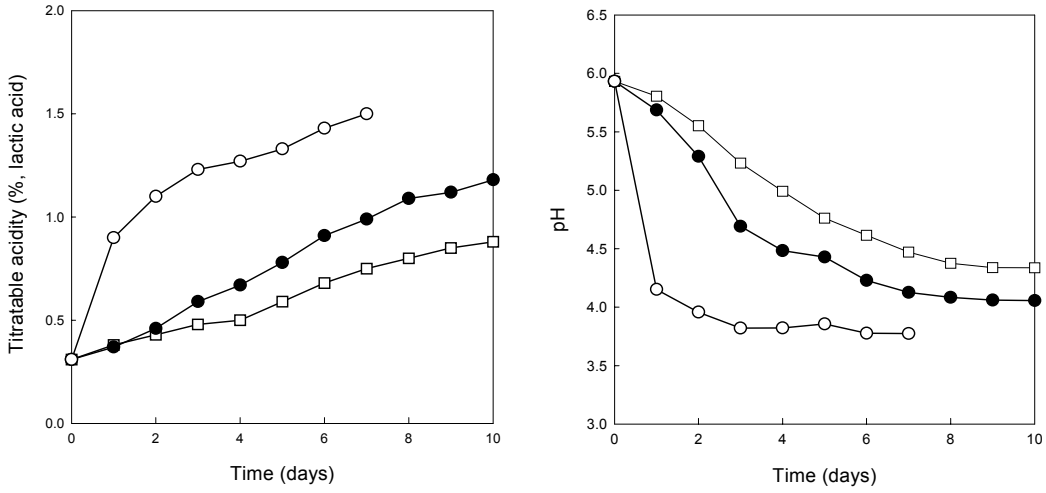


Fig. 56. Changes in the titratable acidity and pH of *kimchi* during the storage for 10 days at different temperature. ○, 25℃; ●, 10℃; □, 4℃.

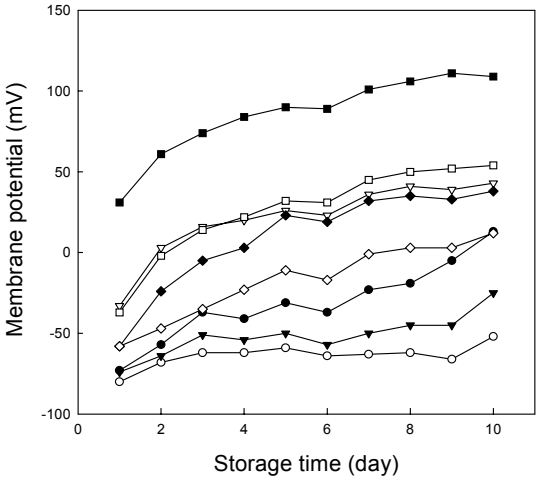


Fig. 57. Changes in the membrane potentials of *baek-kimchi* during the storage for 10 days at 4℃. ●, Mn-porphyrin; ○, TDMA; ▼, TOMA; ▽, calix[4]arene; ■, valinomycin; □, nonactin; ◆, MDE; ◇, TDDA.

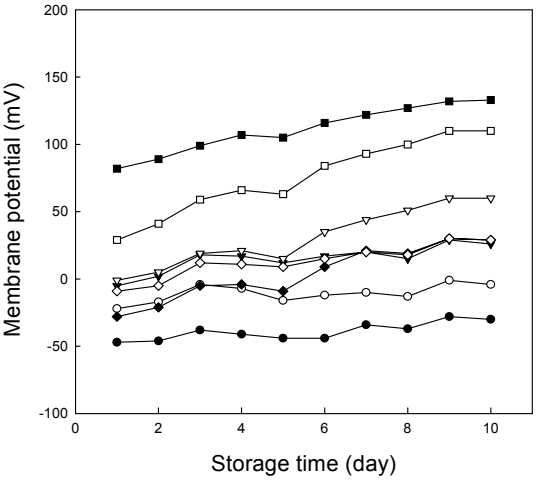


Fig. 58. Changes in the membrane potentials of *kimchi* during the storage for 10 days at 4℃. ●, Mn-porphyrin; ○, TDMA; ▼, TOMA; ▽, calix[4]arene, ■, valinomycin; □, nonactin; ◆, MDE; ◇, TDDA.

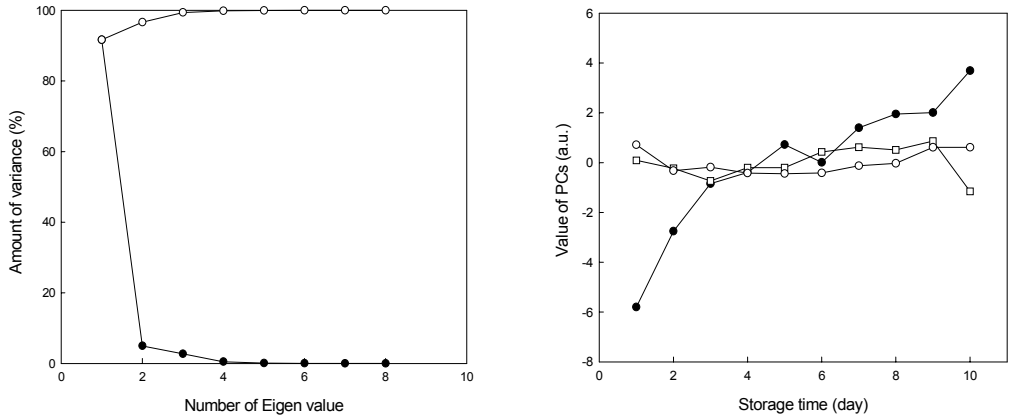


Fig. 59. Responses of the total polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 4℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

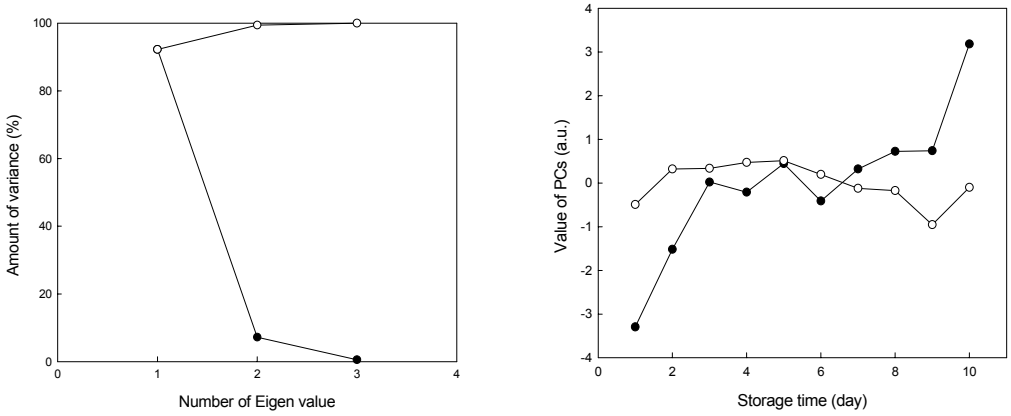


Fig. 60. Responses of the anion-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 4℃. ○, PC1; ●, PC2.

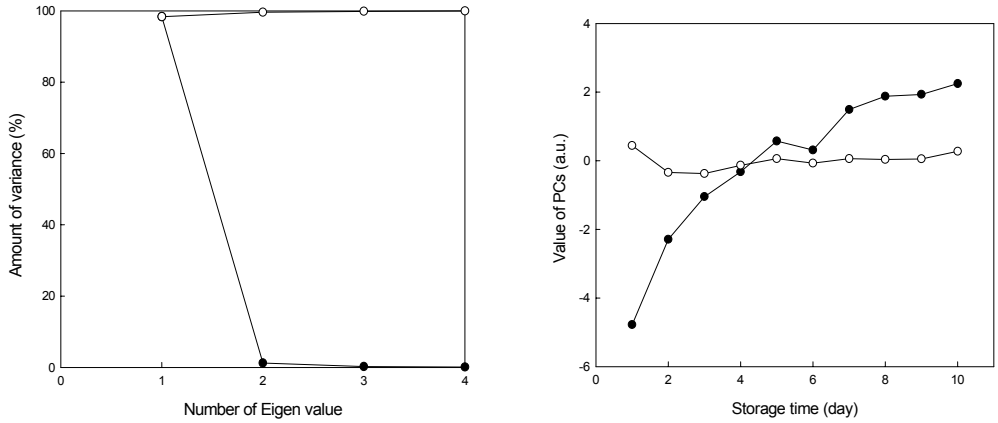


Fig. 61. Responses of the cation-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 4℃. ○, PC1; ●, PC2.

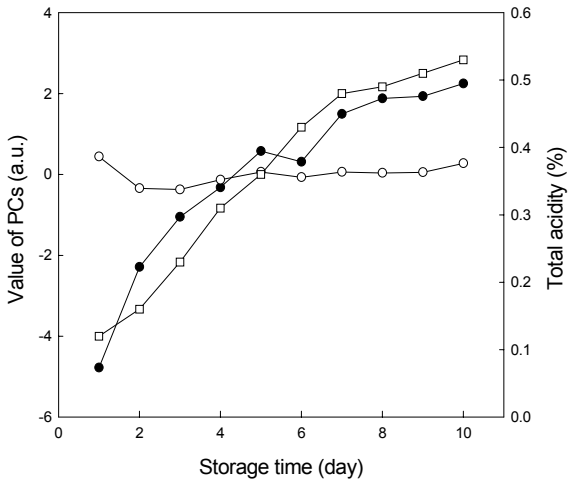


Fig. 62. Changes in the PCs of the cation-selective polymer membranes and total acidity of *baek-kimchi* during the storage for 10 days at 4℃. ○, PC1; ●, PC2; □, total acidity.

또한, 고춧가루로 담근 배추김치의 경우도 마찬가지로 4℃의 저장온도에서 저장기간에 따라 센서 어레이의 개별 맛 센서 전체와 양이온 및 음이온 센서가 나타내는 감응양상을 표시하였다 (Fig. 63, 64, 65). 이 경우 백김치에 있어서 보다 제1 주성분으로 설명되는 PCs의 퍼센트 비율이 다소 낮음을 알 수 있었으며, 백김치의 경우와 비슷하게 양이온 감응성 고분자막만으로 주성분 분석을 한 경우 제2 주성분값이 저장기간에 따라 유의적으로 증가하여 산도의 변화와 좋은 상관관계를 나타냄을 알 수 있었다.

한편, 백김치나 배추김치를 각각 10℃와 25℃로 저장온도를 달리하여 숙성기간에 따른 김치 맛성분의 변화를 8종의 고분자막 센서 어레이로 측정한 후 각각 전체 막과 음이온 및 양이온 감응성 막으로 나누어 분석한 결과를 나타내어 보았다. 백김치를 10℃에서 저장한 경우는 Fig. 66, 67, 68에, 백김치를 25℃에서 저장한 경우는 Fig. 69, 70, 71에 표시하였으며 배추김치의 경우 10℃로 저장하면서 전자혀로 분석한 결과는 Fig. 72, 73, 74에, 25℃의 숙성조건에서 분석한 결과는 Fig. 75, 76, 77에 각각 나타내었다.

백김치를 4℃에서 저장하며 숙성기간 중에 변화되는 맛성분을 분석한 결과와 비교해 볼 때 10℃나 25℃에서 저장한 경우는 제1주성분이나 제2 주성분의 PCs값으로 설명할 수 있는 부분이 보다 낮아짐을 알 수 있었다. 또한, 4℃의 저장조건에서의 분석결과와 비교해 보았을 때 10℃와 25℃의 경우에는 백김치 및 배추김치의 숙성과정 중의 제1, 제2 혹은 제3 주성분과 산도변화와의 상관관계가 보다 덜 명확하게 나타남을 알 수 있었다. 이는 10℃와 25℃에서는 김치발효가 급격하게 일어나 발효과정이 적절하게 제어되지 않고 과도발효에 의한 부패 등 품질열화의 가능성이 높아지는데 따른 것으로 판단된다. 그러나, 실제로 시중에서 유통되는 거의 모든 종류의 김치가 저온유통 됨을 감안하면 본 연구의 맛 평가시스템을 사용하여 김치의 숙성과정을 효율적으로 모니터링할 수 있을 것으로 생각된다.

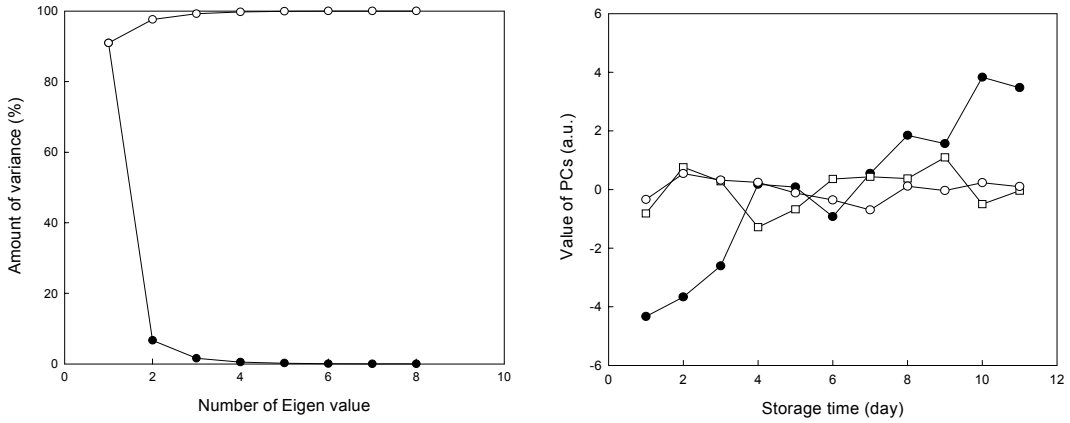


Fig. 63. Responses of the total polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 4℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

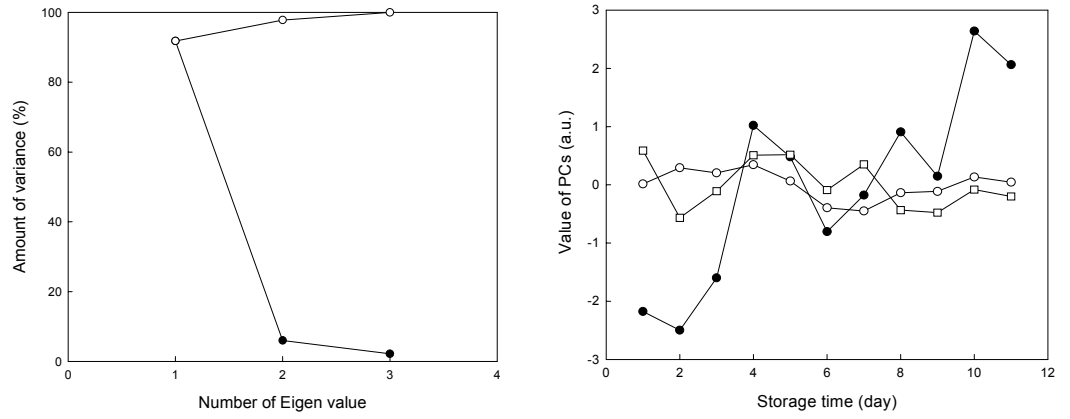


Fig. 64. Responses of the anion-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 4℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

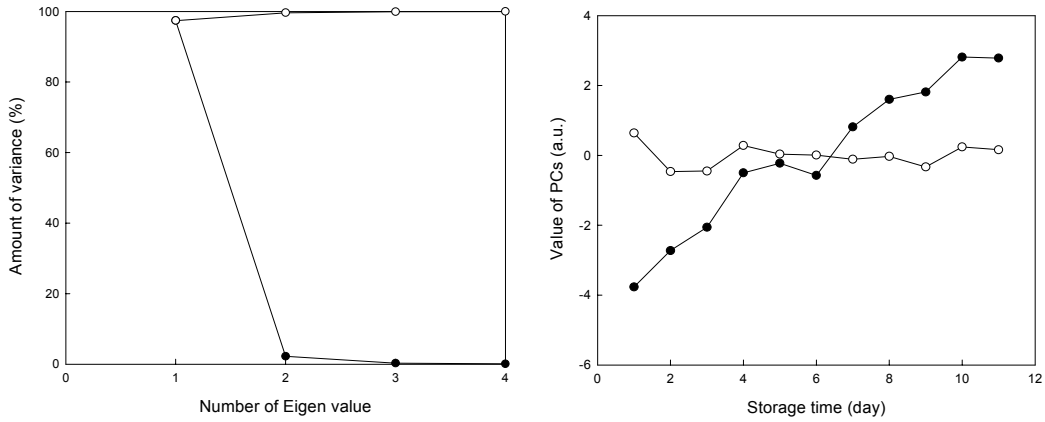


Fig. 65. Responses of the cation-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 4℃. ○, PC1; ●, PC2.

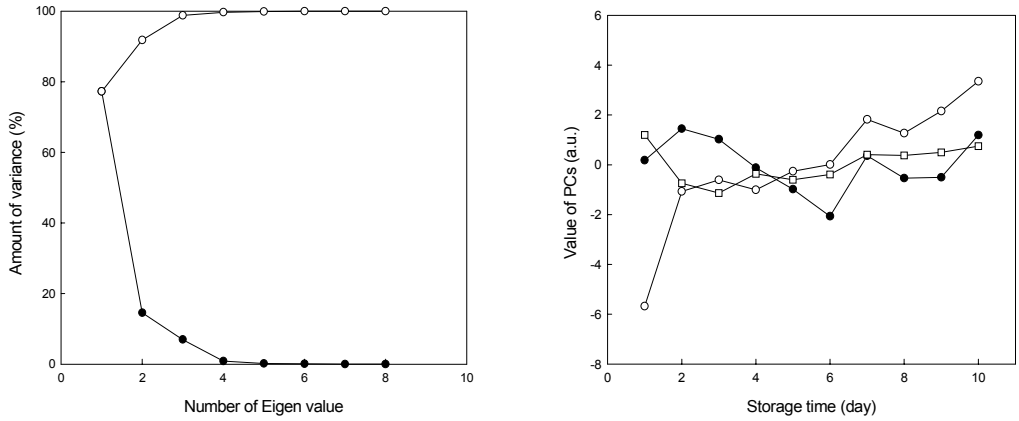


Fig. 66. Responses of the total polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 10℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

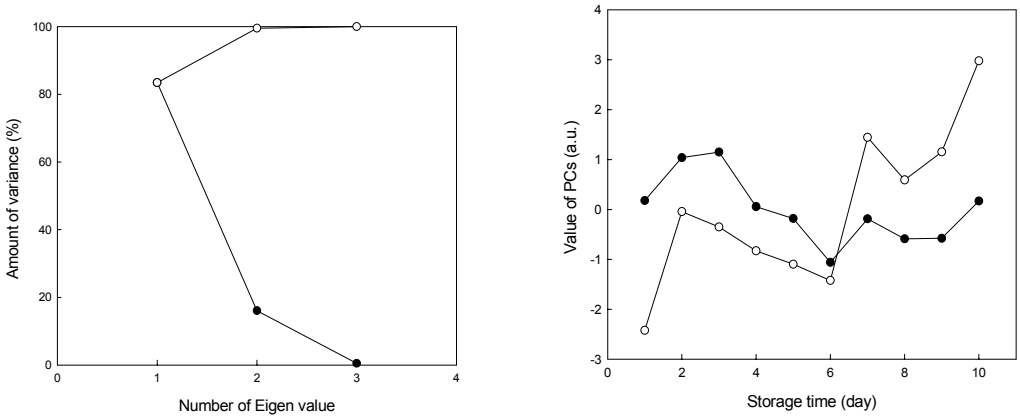


Fig. 67. Responses of the anion-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 10℃. ○, PC1; ●, PC2.

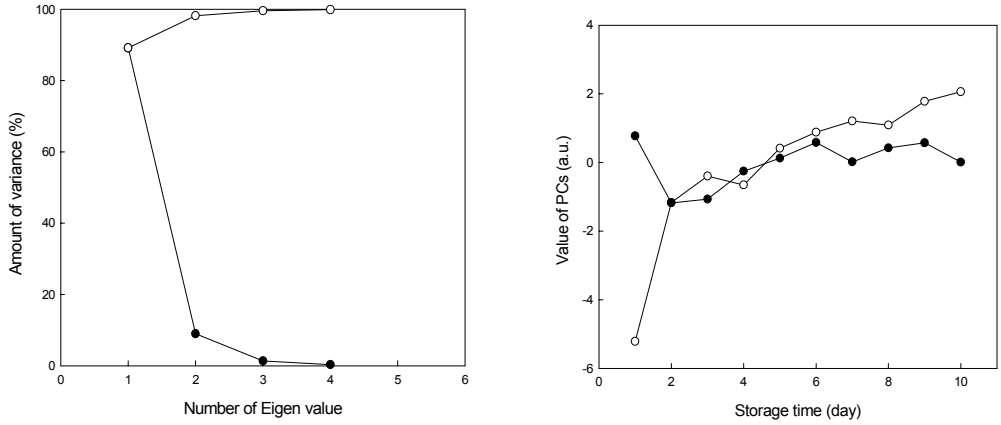


Fig. 68. Responses of the cation-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 10℃. ○, PC1; ●, PC2.

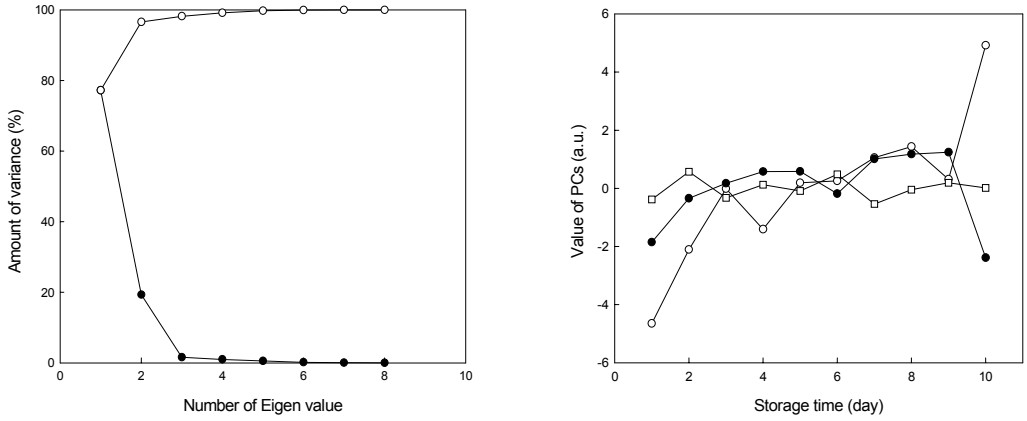


Fig. 69. Responses of the total polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 25℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

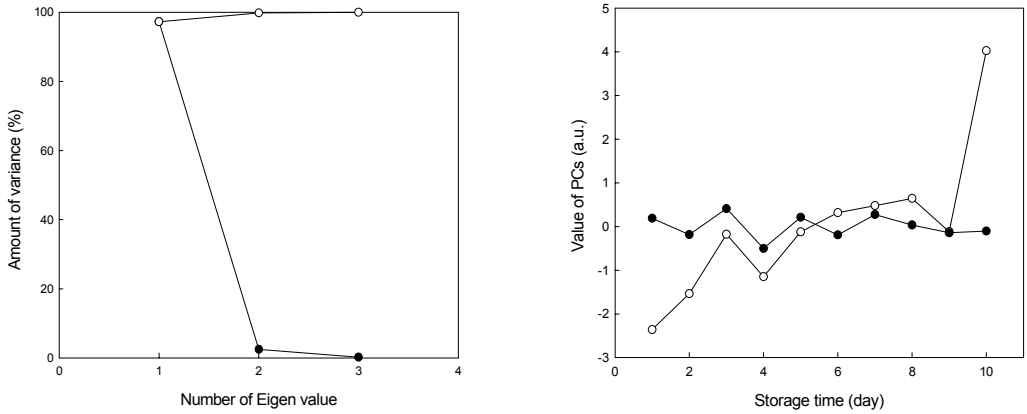


Fig. 70. Responses of the anion-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 25℃. ○, PC1; ●, PC2.

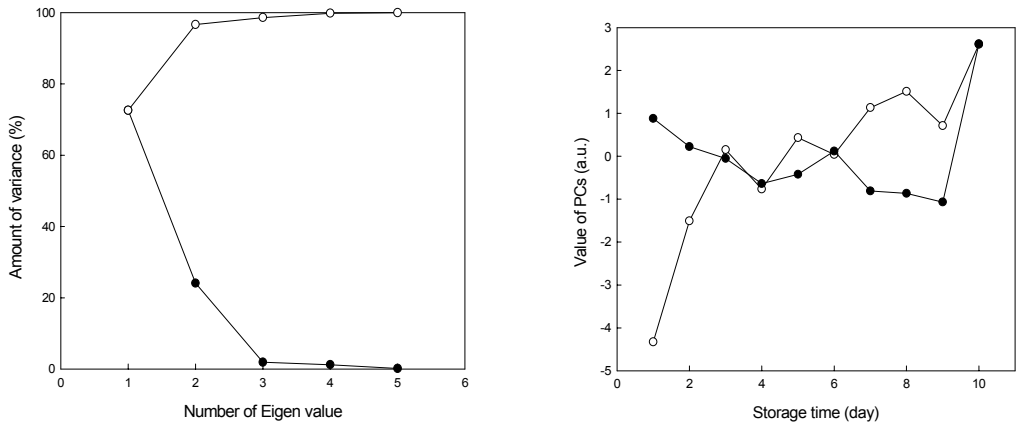


Fig. 71. Responses of the cation-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *baek-kimchi* at 25℃. ○, PC1; ●, PC2.

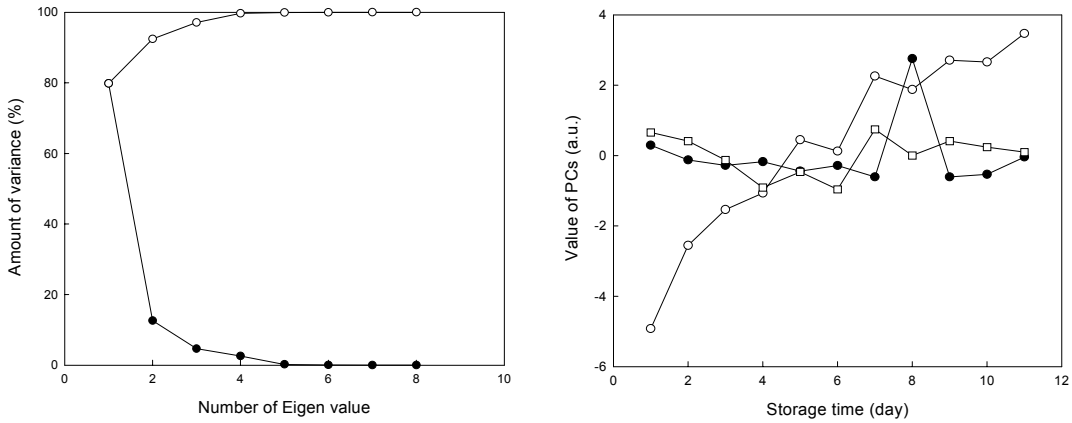


Fig. 72. Responses of the total polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 10℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

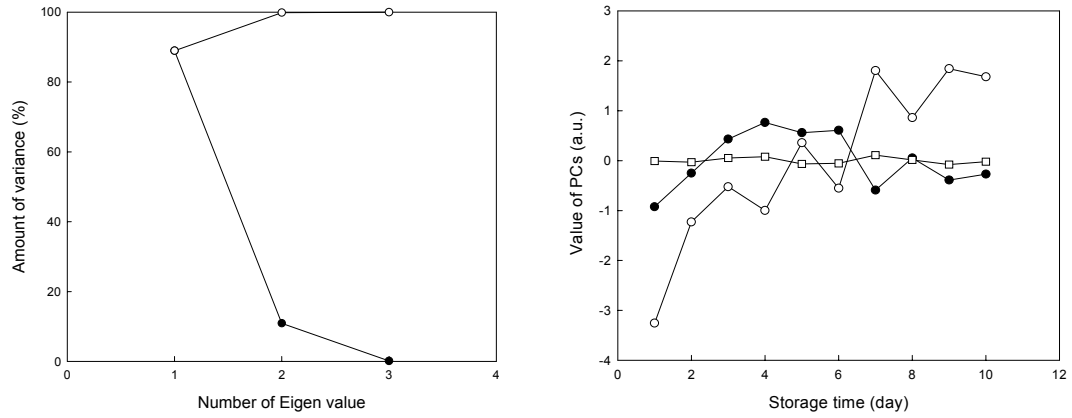


Fig. 73. Responses of the anion-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 10℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

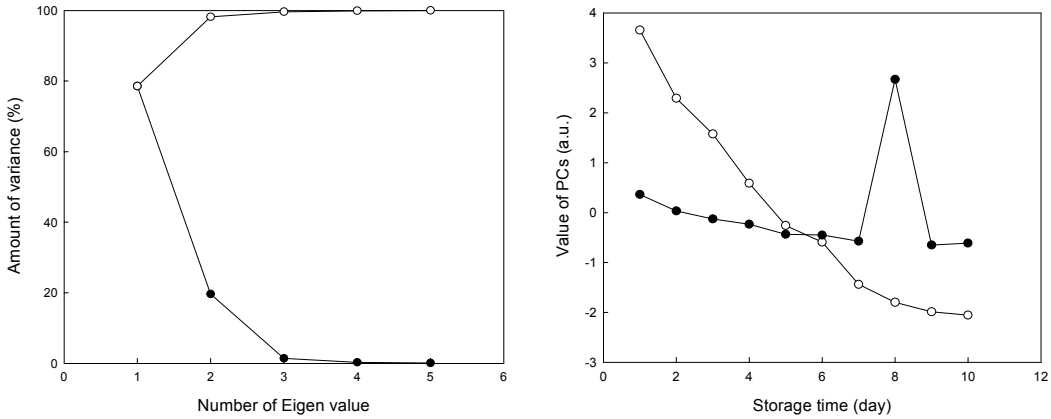


Fig. 74. Responses of the cation-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 10℃. ○, PC1; ●, PC2.

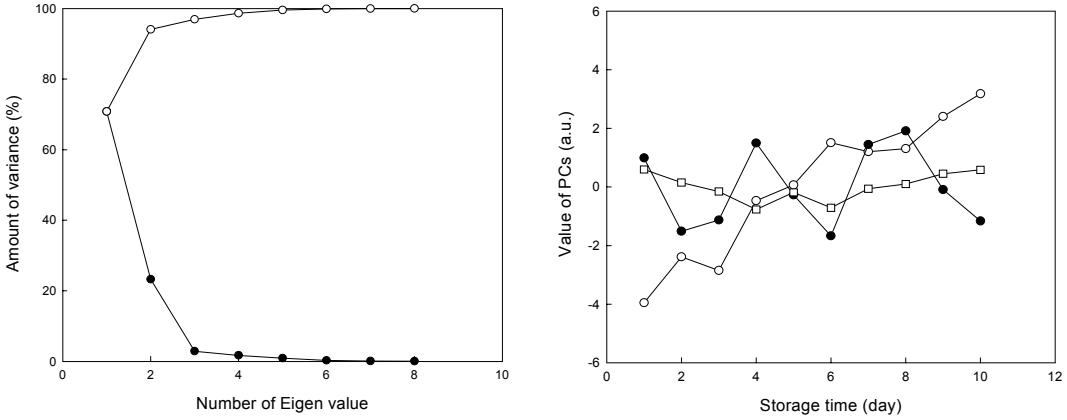


Fig. 75. Responses of the total polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 25℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

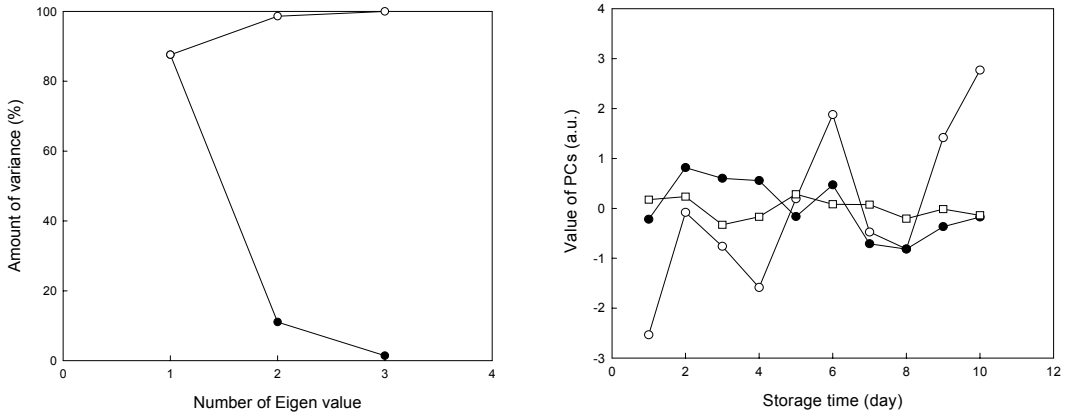


Fig. 76. Responses of the anion-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 25℃. ○, PC1; ●, PC2; □, PC3.

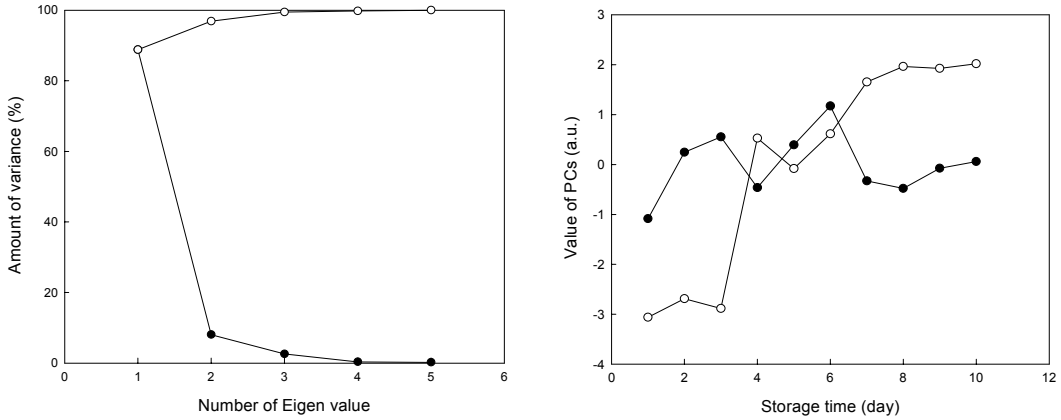


Fig. 77. Responses of the cation-selective polymer membranes in the taste evaluation system to *kimchi* at 25℃. ○, PC1; ●, PC2.

4) 간장의 판별분석 및 기존방법과의 비교

시중에서 유통되고 있는 간장을 제조방법이나 제조회사에 따라 각각 16종을 구입하여 맛 평가시스템에 의하여 분석하였다. Fig. 78은 맛 평가시스템의 개별 감응소자가 다양한 종류의 간장에 대하여 보여주는 반응을 표시한 것이다. 양조간장, 진간장, 국간장, 조림간장의 경우 센서 어레이의 개별 맛 센서가 나타내는 감응양상은 거의 비슷함을 알 수 있었다. Fig. 79는 각각의 주성분으로 설명할 수 있는 데이터 변이를 나타내며 Fig. 80은 제1 주성분과 제2 주성분으로 이루어지는 공간상에서의 각 시료의 맵핑 결과를 보여주는데 양조간장과 진간장의 경우 뚜렷이 구분됨을 알 수 있었다.

한편, 시중간장 중의 Cl^- 이온량을 Mohr법에 의하여 정량하면 5147.5~13640.1 mg%로 나타났고 국간장의 경우 9944.2~12478.7 mg%로 가장 높았다 (Table 61). 이를 식염양으로 환산하면 8.5~20.6%에 해당하고 국간장에는 16.4~20.6%의 식염이 함유되어 있는 것으로 나타났다. Cl^- 이온의 함량은 본 연구의 전자혀 시스템을 구성하는 8종의 고분자막 가운데 음이온선택성 고분자막의 감응도에 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 공시된 간장들의 적정산도를 측정해 본 결과 대체로 1.28~2.99%의 값을 나타내었다.

간장의 짠맛을 수치화하여 표현하기 위하여 20인의 관능검사 요원을 선정하여 공시된 간장시료에 대하여 짠맛, 신맛, 향, 색에 대한 관능검사를 척도법에 의하여 실시하고 그 결과를 Cl^- 이온 및 적정산도 분석결과와 맛 평가시스템 분석결과의 PCs와 비교하였다. 먼저, 관능검사 시료에서 나타난 짠맛의 정도와 짠맛의 기본맛으로서 식염을 측정한 값을 비교해 본 결과, 짠맛을 느끼는 경향과 식염 함량의 크기는 거의 비슷한 경향을 보여 대개의 시료에서 식염 함량이 높으면 짠맛의 강도가 높은 것으로 나타났고 그 상관계수 r값은 0.946이었다 (Fig. 81, 82). 한편, 간장에서 적정산도와 pH를 측정하고 이를 관능검사에서 느끼는 신맛의 정도와 비교하였을 때는 짠맛의 경우와 같은 수준의 일치성은 관찰되지 않았다 (Fig. 83, 84).

Fig. 85는 간장시료에 대한 관능검사 결과와 맛 평가시스템 분석에 의한 제1, 제2 및 제3 주성분과의 관계를 살펴본 것이며 제1 주성분이 가장 관능검사 결과와 상관성이 높은 것으로 나타났고 이 때의 상관계수 r값은 0.681이었다 (Fig. 86).

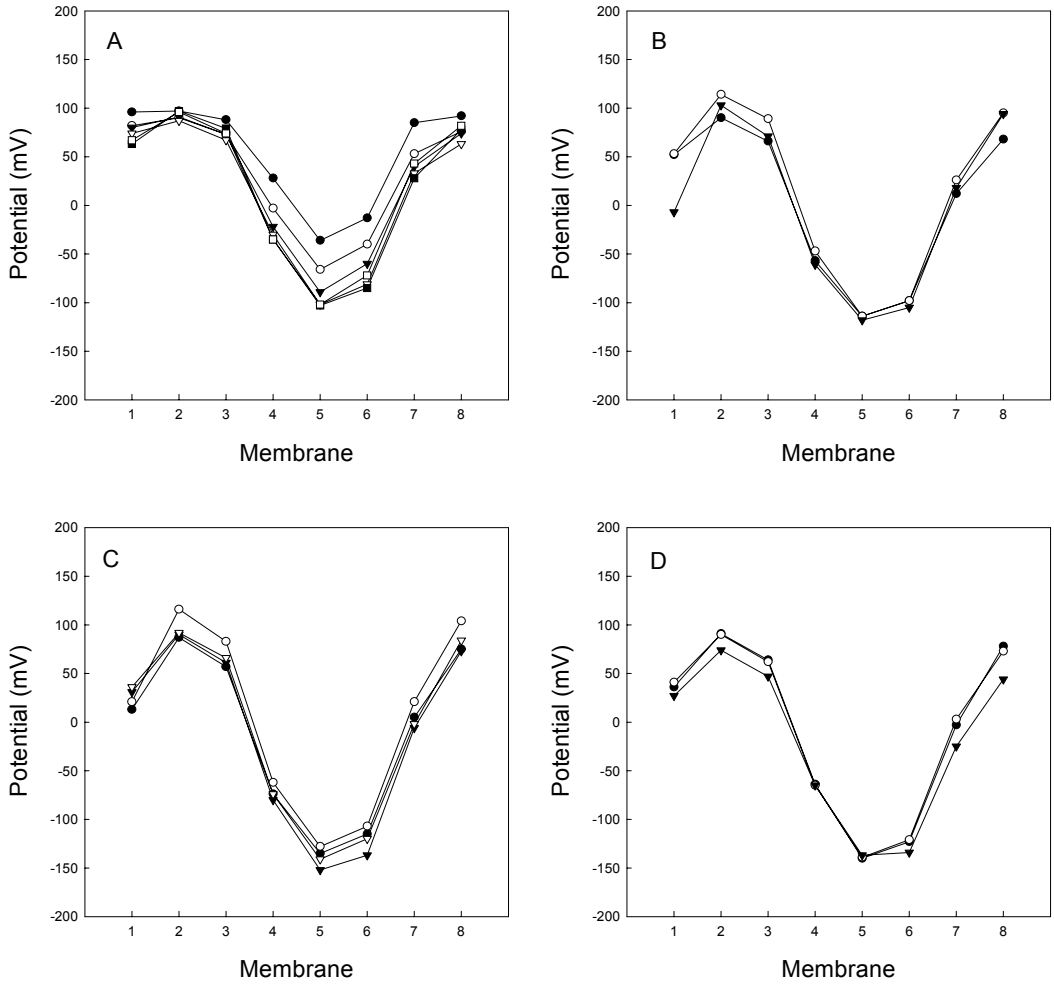


Fig. 78. Responses of the individual taste sensors in the taste evaluation system to various groups of soy sauces. A, Yangjo; B, Jin; C, Kuk; D, Jolim. 1, Mn-porphyrin; 2, TDMA; 3, TOMA; 4, calix[4]arene; 5, valinomycin; 6, nonactin; 7, MDE; 8, TDDA.

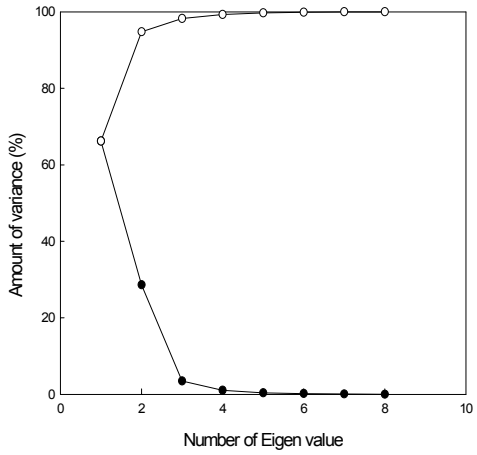


Fig. 79. Amount of variance of PCs for the signal data on soy sauces. ○, variance; ●, accumulated variance.

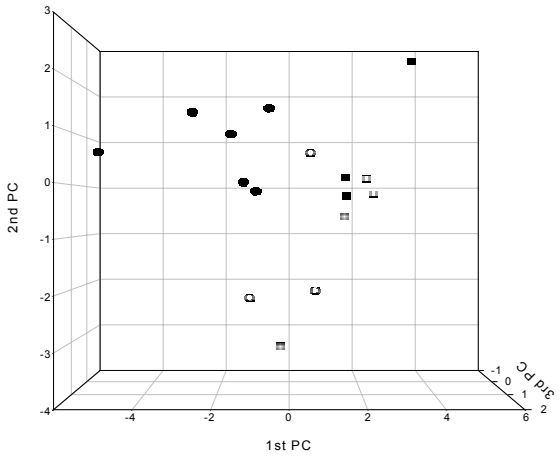


Fig. 80. Principal component analysis for the signal data on various groups of soy sauce. ●, Yangjo; ○, Jin; ■, Jolim; □, Kuk.

Table 61. Contents of chloride ion and NaCl in various soy sauces

Sample		Cl (mg%)	NaCl (%)
Yangjo	A	8362.5	13.8
	B	8056.8	13.3
	C	8547.5	14.1
	D	7927.0	13.1
	E	7974.9	13.2
	F	8855.4	14.6
Jin	G	8334.9	13.8
	H	8154.2	13.5
	I	7972.0	13.2
Kuk	J	12478.7	20.6
	K	9944.2	16.4
	L	13640.1	22.5
	M	12194.6	20.1
Jolim	N	8106.4	13.4
	O	8022.9	13.3
	P	5147.5	8.5

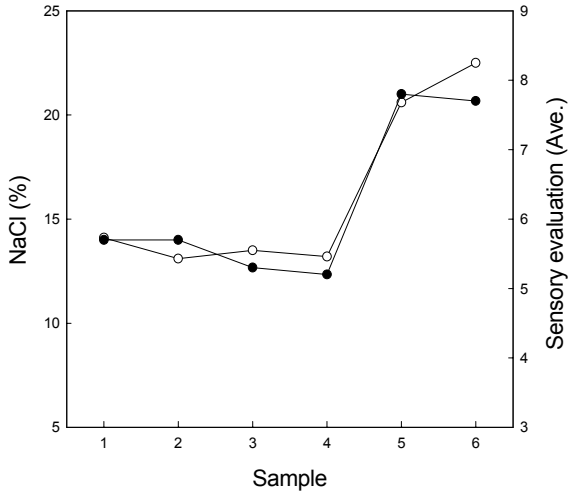


Fig. 81. Relationship between NaCl concentration and sensory score for various soy sauces. ●, NaCl; ○, sensory score.

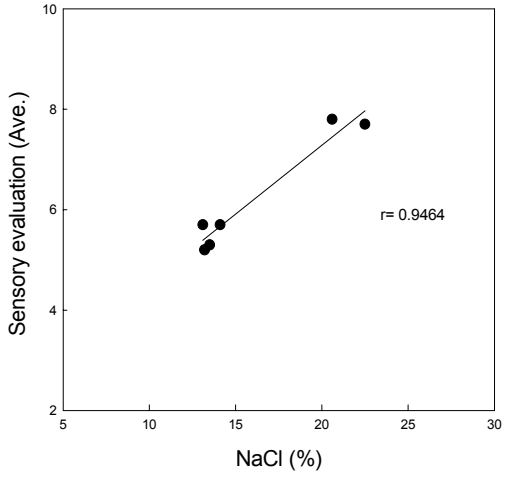


Fig. 82. Correlation between NaCl concentration and sensory score for various soy sauces.

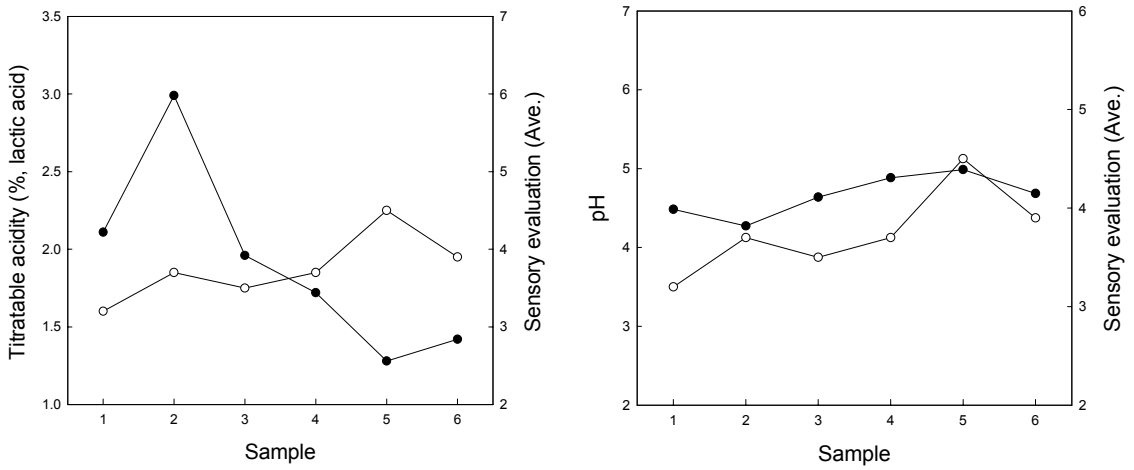


Fig. 83. Relationships between titratable acidity and pH, and sensory score for various soy sauces. ●, titratable acidity and pH; ○, sensory score.

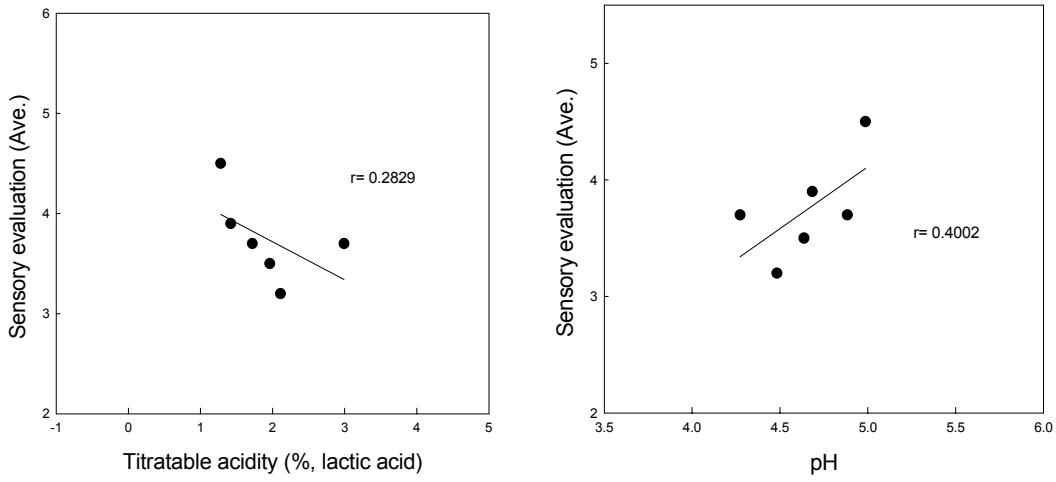


Fig. 84. Correlations between titratable acidity and pH, and sensory score for various soy sauces.

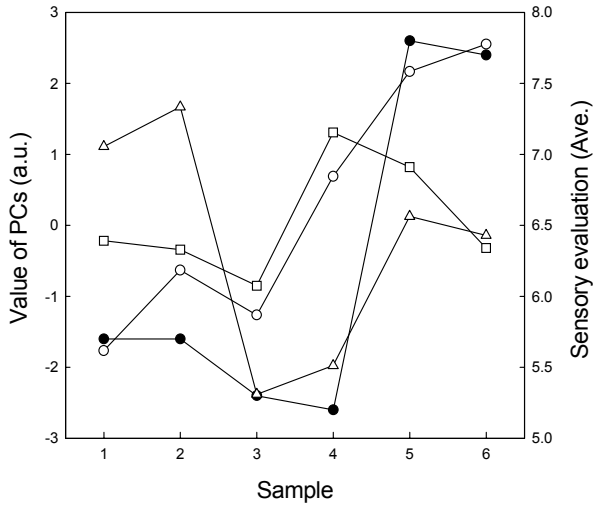


Fig. 85. Relationship between PCs and sensory score for various soy sauces. ●, sensory score; ○, PC1; △, PC2; □, PC3. Samples. 1, C; 2, D; 3, H; 4, I; 5, J; 6, L.

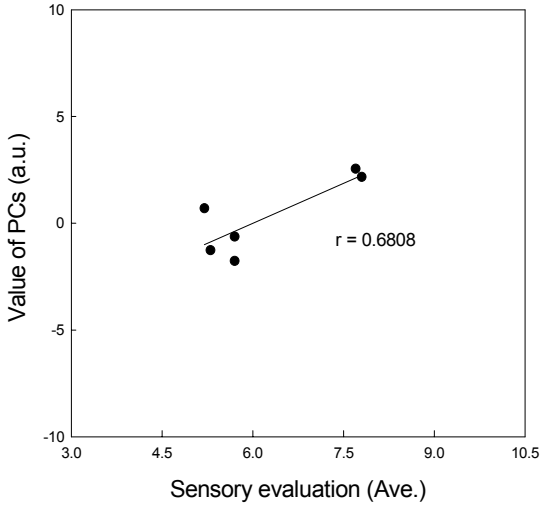


Fig. 86. Correlation between sensory score and PC1 for various soy sauces.

다. 센서 어레이의 개선

1) 센서 어레이 개선의 필요성

맛 평가시스템의 센서 어레이는 수용액 상의 맛물질들과의 반응을 통해 전해질 등에 대한 정보를 전기적 신호로 변환시켜 주는 역할을 한다. 본 연구에서는 Fig. 87에 제시된 바와 같이 내부전극, 내부전해질 용액, 고분자막으로 구성된 고분자막 센서 시스템을 채택하였다.

고분자막을 이용한 전기화학 계측은 원리면에서 전위차법을 기반으로 하여 막에서 발생하는 막 전위를 측정하기 때문에 센서의 성능은 시료와 접하는 고분자막의 면적과는 무관한다. 이러한 특징은 고분자막 센서의 소형화를 가능하게 하여 다양한 구조의 고분자막 센서가 제안되었으며 이의 대표적인 형태로 내부전해질 수용액을 사용하지 않고 내부전극에 고분자막을 부착한 형태인 고형상 전극이 있다. 고형상 전극의 제조에는 스크린 프린팅 (screen-printing) 또는 마이크로 머신닝 (micro-machining) 기술 등이 적용되고 있으나 센서의 구조에 기인하는 신호의 drift가 문제점으로 대두되고 있다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 기존의 센서 구조인 내부전극/내부전해질 용액|고분자막을 유지하면서도 소형화할 수 있는 구조가 제안되어야 하며, 기존의 고분자막 전극을 조립하는 과정과 같은 PVC 재질의 전극 몸체에 별도로 제작한 고분자막을 부착하고 내부전해질 용액을 삽입하는 방법의 개선이 요구된다. 왜냐하면, 이러한 방법은 고분자막의 부착 시 막의 훼손뿐만 아니라 복잡한 수작업이 동원되어야 하므로 전극의 대량생산 측면에서 불리하고 전극을 소형화하여 어레이화 할 때는 적용하기 어려운 문제점이 있기 때문이다.

따라서, 본 연구에서 전극 몸체에 고분자막을 부착하는 기존의 전극 조립방법 대신에 전극 몸체에 바로 막을 부착하는 *in-situ* 성형방법을 개발하였는데, 이 방법은 일반적인 전극의 구조와 동일한 내부전극|내부전해질 용액|고분자막의 구조를 가지는 전극을 조립할 때 적용할 수 있다. 본 연구에서는 기계가공을 통해 가공된 PVC 재질의 전극에 고분자막을 성형하고 전해질 물질에 대한 감응특성을 확인하였다.

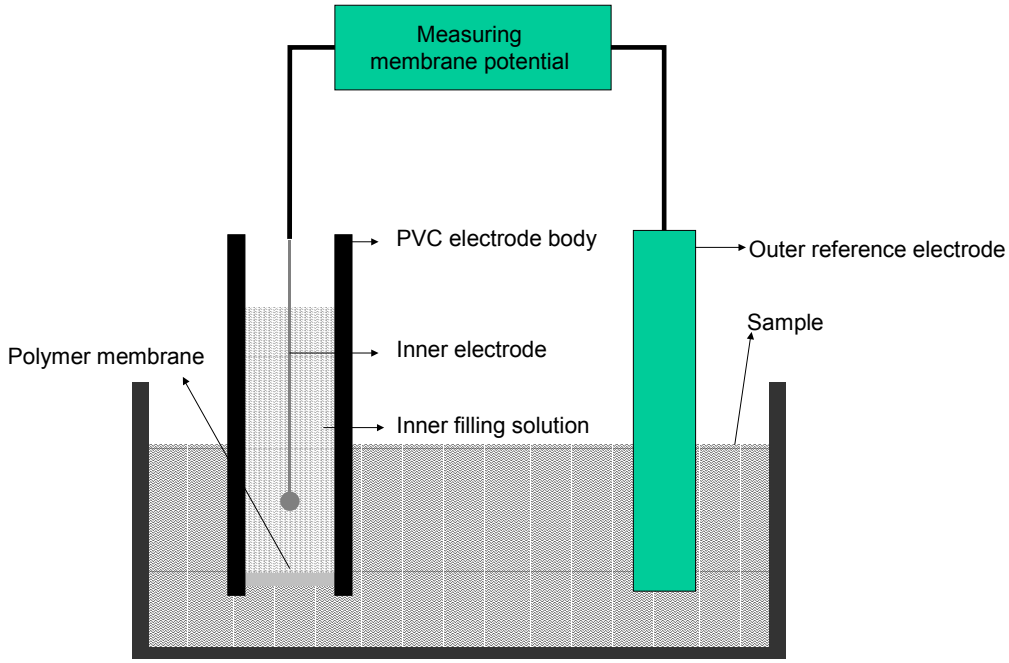


Fig. 87. Schematic diagram of the measurement device for membrane potential.

2) 고분자막 전극의 성형방법

본 연구에서 제안된 고분자막의 성형방법은 아래 Fig. 88과 같다. 이하 Fig. 88에서 제시된 고분자막 전극의 조립방법에 관해 상세히 설명한다.

가) PVC 재질의 전극 몸체를 Fig. 88 (a)에서 제시된 형태로 제작한다. 고분자막 전극 몸체가 PVC이기 때문에 PVC 재질의 고분자막과의 접착이 용이해진다. 이러한 형태는 기존의 고분자막 전극의 막이 장착되는 헤드 부분과 같으며 차이점은 고분자막이 위치하는 자리를 오목하게 가공한다는 점이다. 그리고, 별도로 태프론 재질의 봉 받침을 Fig. 88 (a)에 제시한 형태로 가공한다. 이 봉 받침은 기존의 고분자막 전극의 제조에서는 요구되지 않으나 본 발명에서는 전극 몸체에 고분자막을 직접 형성하기 위해서 필요하다. 특히, 고분자막 전극의 이론에 따르면 고분자막의 면적은 전극의 성능에 무관한 것으로 알려져 있기 때문에, 전극에 장착되는 고분자막의 크기는 전극의 구조에 따라 다

양하게 할 수 있다.

나) 고분자막 용액을 제조한다. 기존의 고분자막 조립방법에서와 유사한 방법으로 고분자막 용액을 제조하는데 이온담체와 같은 전기활성물질, 가소제, 고분자 지지체로서의 PVC를 유기용매 (일반적으로 THF)에 용해하여 고분자막 용액을 제조하며 재료의 혼합비율은 기존의 고분자막 조립에서 활용되는 비율과 같다. 기존의 고분자막 조립방법과의 차이점은 유기용매의 양을 증가시킴으로써 고분자막 용액의 점도를 낮춘다는 점이다. 유기용매는 고분자막이 형성될 때 증발되기 때문에 고분자막 전극의 성능에 무관하지만 여기서는 고분자막 용액의 유동성을 증가시킴으로써 기포의 형성을 막기 위하여 유기용매의 양을 높게 한다.

다) 전극에 봉 받침을 Fig. 88 (b)에서와 같이 결합시킨 다음 그 위에 고분자막 용액을 붇는다. 이때 고분자막 용액은 오목하게 형성된 전극 위치에서 넘치지 않게 부은 후에 상온에서 유기용매를 증발시킨다. 이때, 전극 몸체의 재질이 PVC이기 때문에 형성되는 고분자막의 일부분이 전극 몸체에 접착되며 아래의 봉 받침은 부어진 고분자막 용액이 아래로 흘러내지 않게 막고 있는 역할을 하며 태프론 재질이기 때문에 PVC 재질의 고분자막과 접착되지는 않는다.

라) 일정시간 동안 유기용매를 증발시킨 후에는 전극 몸체에 접착된 고분자막의 전극이 형성되며 아래의 봉 받침을 제거함으로써 Fig. 88 (c)와 같은 전극 헤드가 완성된다. 이와 같은 조립방법에 따라 제작된 전극 헤드는 기존의 방법을 통해 제작된 전극 헤드와 동일한 형태를 가진다.

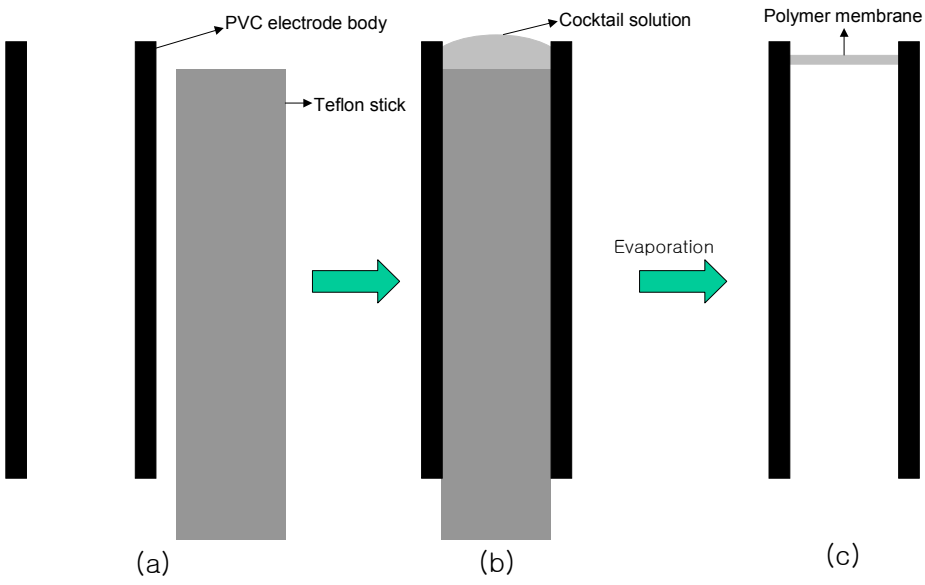


Fig. 88. Procedure for the *in-situ* polymer membrane preparation.

3) 고분자막 전극의 조립 및 성능평가

앞에서 제시한 고분자막의 조립을 실험을 통해 확인하였다. Fig. 89는 실험을 위해 제작된 4 채널 전극의 구조를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 직경 15 mm 정도의 전극 몸체에 4종류의 고분자막이 형성되도록 설계하였다. 고분자막이 형성되는 부분은 직경 5 mm의 구멍이며 아래 부분에서 태프론 재질의 봉을 삽입함으로써 전극의 위에 오목한 홈이 형성되도록 하였다. 다음에 미리 제조한 고분자막 성형 칵테일 용액을 피펫을 이용하여 가하였으며 24시간 동안 유기용매를 증발시켰다. 성능평가 실험에 이용된 고분자막 성형 칵테일 용액은 valinomycin, DOS, PVC가 1 : 66 : 33의 질량비로 구성되며 기존의 고분자막 제조 때보다 많은 유기용매를 이용하여 제조하였다.

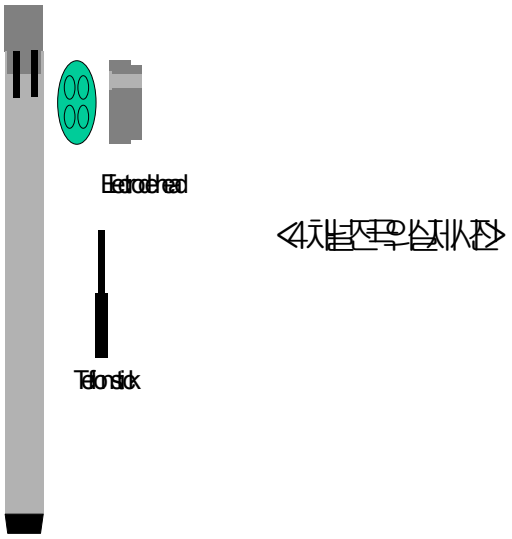
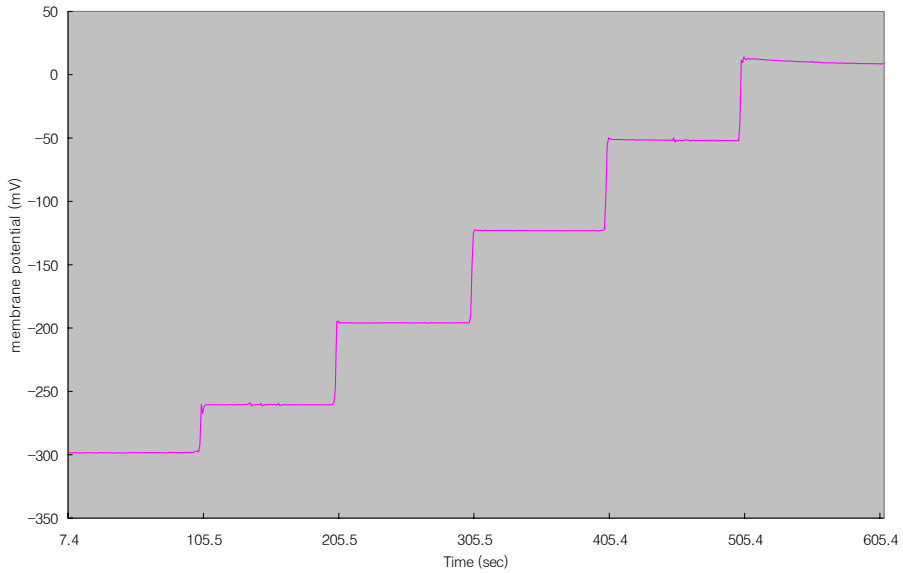


Fig. 89. Schematic diagram of the 4 channel taste sensor array.

제작된 고분자막 전극에 내부전해질 용액 (0.1 KCl)과 자체 제작한 내부전극 (Ag/AgCl)을 삽입하고 밀봉하였다. 실제 전해질 물질과의 반응실험 전에 증류수상에서 고분자막의 컨디션닝을 행하였다. Fig. 90은 제작된 고분자막 전극과 KCl 수용액과의 감응특성을 보여준다. Fig. 90 (a)는 고분자막 전위의 시간에 따른 변화양상이다. 시료가 투입된 후에 바로 전위값의 변화가 발생하고 수초 안에 안정된 상태로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 특성은 기존의 이온전극을 이용했을 때의 응답곡선과 거의 유사하다. 그리고, Fig. 90 (b)는 KCl 농도에 따른 막 전위의 변화양상이며 KCl의 농도증가에 따라 막 전위가 증가함을 알 수 있었다. Valinomycin은 K^+ 이온에 대하여 매우 선택성이 높은 것으로 알려져 있으며 본 실험에서도 이를 확인할 수 있었다. 특히, 농도의 로그 값에 대한 막 전위의 변화율은 64 mV/decade로서 Nernst식을 통한 이론적 값인 59 mV/decade와 거의 유사하였다. 이것은 본 연구에서 제작된 고분자막 조립기법이 고분자막 전극 조립의 새로운 방법으로 사용될 수 있음을 의미한다.

(a)



(b)

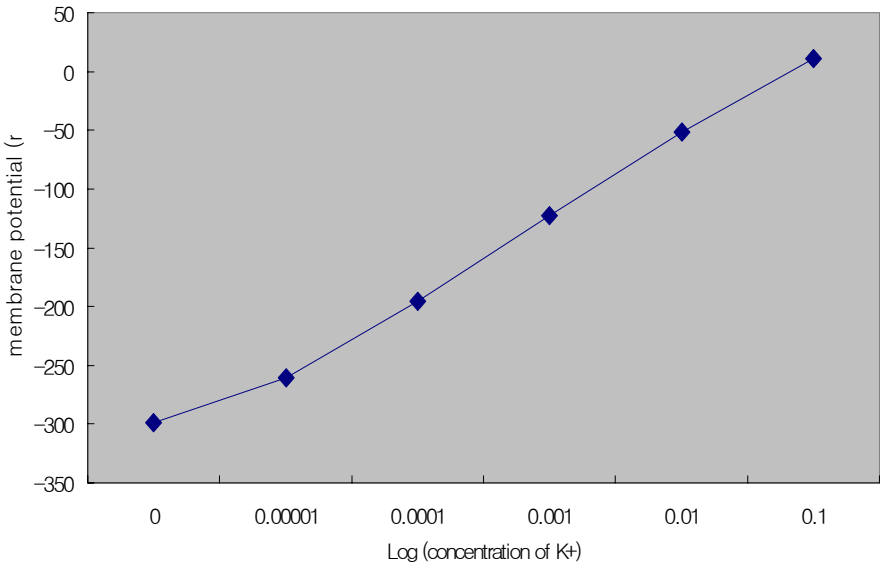


Fig. 90. Time-dependent response (a) and concentration effect (b) of one channel electrode having valinomycin membrane from the 4 channel taste sensor *in-situ* micro-array to KCl.

4) 8 채널 고분자막 맛 센서 어레이의 제조

앞의 실험을 통해 새로운 방법의 고분자막 전극 조립방법은 막의 반응특성이나 신호의 안정성 측면에서 기존의 고분자막 제조방법에 비견될 수 있었다. 따라서, 여기에서는 본 연구의 전자혀에서 이용되는 8종의 고분자막 센서 어레이로 소형화한 전극의 구조를 제작하였다. Fig. 91은 실제 제작된 8 채널 고분자막 맛 센서 어레이의 사진을 보여준다. 직경 25 mm 정도의 전극 헤드 안에 8종의 고분자막이 형성될 수 있도록 설계하였으며 이러한 구조전극에 고분자막을 올릴 경우 8종의 개별 고분자막 전극을 통합한 맛 센서 어레이로서 활용가능하였다.

Fig. 91. Photograph of the 8 channel taste sensor *in-situ* micro-array having various polymer membranes.

라. 시작품 제작 및 워크샵

1) 시작품 제작과 성능평가

맛 인식 신호처리 시스템을 하나의 단위내에 일체화시켜 다채널 맛 평가시스템 시작품을 제작하였다 (Fig. 92). 이 시작품에는 고분자막이 장착된 3종류의 맛 센서 어레이를 참조극과 함께 사용할 수 있는데, Fig. 93과 94는 각각 다채널 맛 평가시스템의 침상 미세전극과 이온전극 맛 센서 어레이를 보여주고 있으며 Fig. 95는 고분자막을 *in-situ* 장착한 8 채널 맛 센서 마이크로 어레이를 보여준다.

Fig. 92. Prototype taste evaluation system prepared.

Fig. 93. Photograph of the solid-state taste sensor array.

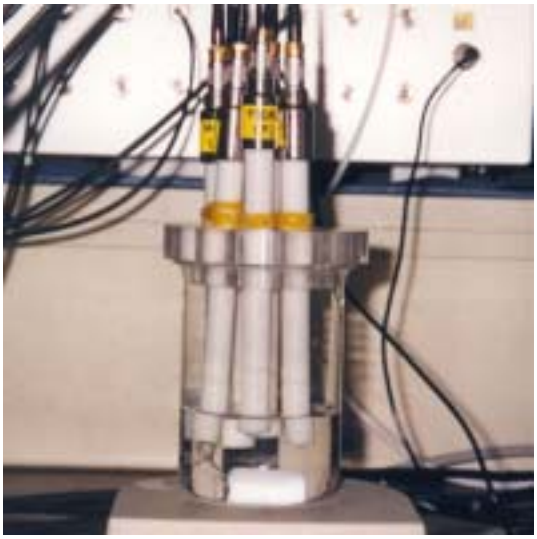


Fig. 94. Photograph of the ionic electrode taste sensor array.

Fig. 95. Photograph of the 8 channel ionic electrode taste sensor *in-situ* micro-array.

시작품을 사용하여 시료의 맛에 대한 전위값의 pattern 변화를 분석하였다. 본 연구에서 제작된 고분자막 8종으로 구성한 맛 평가시스템으로 시료를 측정할 경우 실시간 계측 및 데이터 전송이 가능하였다. 우선 고분자막 감응기준물질에 맛 센서 어레이를 담근 후 전위값이 안정되면 시료에 담가 전위값을 확인하고 이후 다시 증류수로 세척한 후 분석하고자 하는 시료에 담가 전위값을 실시간으로 전송받았다. 또한 시료첨가 및 세척 등의 과정을 정교한 유속조절을 행할 수 있는 peristaltic pump에 의하여 행하면 현장에서의 연속측정 및 시스템 제어도 가능할 것으로 판단되었고 이와 같은 가능성은 반응부피가 작은 본 연구의 8 채널 맛 센서 마이크로 어레이의 경우 더욱 높을 것으로 여겨진다.

Fig. 96, 97, 98은 오렌지주스를 대상으로 본 연구에서 제작한 전자혀 시스템을 이용하여 실시간으로 전송받은 반응시간에 따른 전위값을 나타낸 것으로서, 양이온 및 음이온감응성 고분자막과 TDDA막으로 나누어 표시한 것이다. 일반적으로 시료 측정 시 반응시간에 해당하는 시간은 약 5분 이내였으며 분석 후 증류수를 이용하여 세척하는 시간은 약 10분 정도로 하였다. 본 연구에서 개발한 맛 센서 마이크로 어레이를 이용하는 경우 전극의 부피가 작으므로 반응시간이나 세척시간도 훨씬 단축할 수 있으며 시료용액의 부피도 감소시킬 수 있었다.

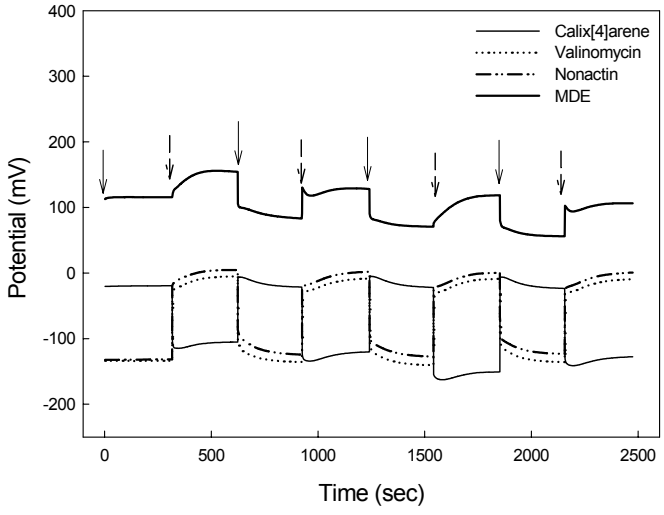


Fig. 96. Potential-time recording of the responses of the cation-selective polymer membranes to orange juice. ⟶ , Tris buffer; ⋯▶ , orange juice.

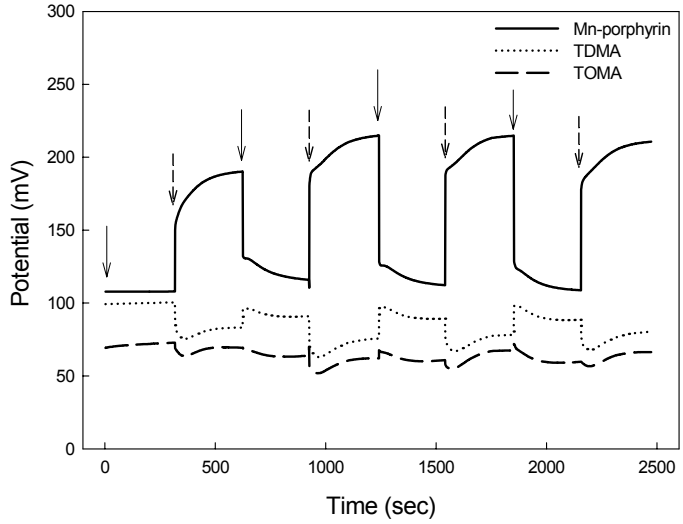


Fig. 97. Potential-time recording of the responses of the anion-selective polymer membranes to orange juice. ⟶ , Tris buffer; ⋯▶ , orange juice.

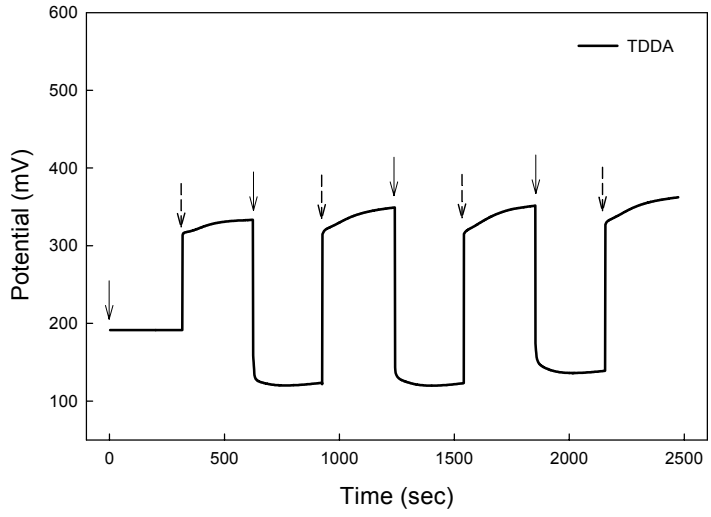


Fig. 98. Potential-time recording of the response of TDDA membrane to orange juice. ⟶ , Tris buffer; ⋯▶ , orange juice.

2) 워크샵 개최

본 연구에서 수행한 내용을 바탕으로 "전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 워크샵"을 강의 및 실습을 겸하여 개최하였으며 그 관련내용은 다음과 같다.

♣ 워크샵 제목: 전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 워크샵

일 시: 2003년 8월 12일

장 소: 한국식품개발연구원

본 워크샵에서는 전자혀의 일반적인 원리와 전자혀 구성을 위한 감응소자의 특성 및 이를 이용한 식품의 판별분석에 대하여 강의와 실습을 겸하였으며 워크샵 교재도 발간하였다. 워크샵은 "고분자막 센서 어레이를 이용한 식품의 판별분석"이란 제목의 개막강연, 실습개요 및 계측 protocol (Appendix 1) 설명, 실습 및 결과평가의 순으로 진행되었으며, 본 연구에서 사용된 고형상 침상 미세전극, 이온전극 및 마이크로 센서 어레이와 고분자막 구성물질 및 완성된 고분자막 등을 전시하였다. 또한, 전자혀 시스템을 이용하여 시료를 직접 측정하고 분석된 데이터를 확인하였다. 워크샵 참가자들은 대체적으로 본 워크샵의 질적수준이 높았다고 평가하였다.

다음은 워크샵에 대한 설문 및 평가내용이며 참가인원 중 설문조사에 응한 인원은 모두 16명이었다.

1. 본 워크샵의 질적수준을 평가하여 주십시오.

ⓐ 아주 높다 (7명) ⓑ 높은 편이다 (8명) ⓒ 보통이다 (1명) ⓓ 낮다

2. 워크샵 교재에 대해서는 어떻게 생각하십니까?

ⓐ 전문적이고 충실하다 (8명) ⓑ 충실한 편이다 (7명) ⓒ 보통이다 (1명) ⓓ 부실하다

3. 워크샵의 구성과 진행에 대한 의견을 제시하여 주십시오.

ⓐ 아주 양호하다 (7명) ⓑ 양호한 편이다 (9명) ⓒ 보통이다 ⓓ 부실하다

4. 강연 및 실습의 요지는 잘 전달되었습니까?

ⓐ 잘 전달되었다 (16명) ⓑ 보통이었다 ⓒ 잘 전달되지 않았다

5. 현재 식품의 맛 평가와 관련된 연구나 업무를 수행하고 계신지 언급하여 주십시오.

ⓐ 그렇다 (7명) ⓑ 그렇지 못하나 관심을 가지고 있다 (8명) ⓒ 그렇지 못하다 (1명)

6. 이전에 관능검사 혹은 기계적 맛 평가와 관련된 워크샵에 참가한 적이 있으신지요?

ⓐ 그렇다 (7명) ⓑ 그렇지 않다 (9명)

7. 본 워크샵에 대한 만족도에 대하여 언급하여 주십시오.

ⓐ 아주 만족스럽다 (6명) ⓑ 만족스러운 편이다 (9명) ⓒ 보통이다 (1명)

ⓓ 불만스럽다

8. 기대했던 성과를 얻을 수 있었습니까?

ⓐ 그렇다 (10명) ⓑ 보통 정도이다 (5명) ⓒ 기대 밖이다 (1명)

9. 본 워크샵에서 소개된 전자혀 (맛 평가시스템)의 상용화 전망은?

ⓐ 가능성 크다 (10명) ⓑ 보통 수준이다 (3명) ⓒ 가능성이 낮다 (2명)

ⓓ 잘 모르겠다 (1명)

Appendix 1. Protocol for operating the prototype electronic tongue

A. 고분자막 제조

1. 고분자 지지체 (PVC), 가소제 (DOS), 전기활성물질을 33 : 66 : 1 (0.066 g : 0.132 mL : 0.02 g)의 비율로 칭량한다.
2. 1 mL의 tetrahydrofuran (THF)에 녹여 칵테일 용액을 만든다. 이 때, 고분자 지지체가 THF에 의해 응집될 수 있으니 vortex를 이용해 stirring 한다.
3. 직경 2.5 cm의 링 타입의 틀에 붓는다. 이 때, 틀이 수평이 되도록 한다.
4. 링의 윗부분을 여과지로 막은 후 24시간 THF를 증발시킨다.
5. 막을 전극의 크기에 맞게 절취한다.

B. 전자혀를 이용한 분석

1. 전극체 (상용 이온전극의 경우)의 감응부에 고분자막을 장착한다.
2. 각 고분자막에 알맞은 내부전해질을 전극체에 채운다.

Polymer membrane	Inner solution
Nonactin, valinomycin	0.1 M KCl
TOMA, TDMA, MDE, Calix[4]arene, Mn-porphyrin	0.1 M NaCl
TDDA	0.0195 M $NaHPO_4$ + 0.0305 M Na_2HPO_4 + 0.015 M NaCl

3. 8개의 전극을 원형의 아크릴 프레임에 고정시켜 일체화한다.
4. 증류수에 담가 overnight 하면서 평형화시킨다.

5. Amplifier와 컴퓨터 순으로 전원을 켠다.
6. 프로그램을 실행하고 측정하기 전 참조극 (reference electrode)를 연결하여 전압차이가 “0” 이 되도록 조정한다.
7. 참조극과 작용극 (working electrode)을 각각 amplifier에 연결한 후 약 100 mL의 고분자막 감응기준물질[1]에 전극체를 담가 약 7분간 전위값을 안정시킨다.

   [1] 0.05 M Tris buffer pH 7.0 + 0.005 M NaCl + 0.0005 M citric acid + 0.0001 M KCl
8. 전위값이 안정되면 분석하고자 하는 시료에 전극체를 담그고 측정을 시작한다.
   - 분석용 시료로 쥬스류 등 음료를 적절한 희석배수로 희석한 것을 사용
9. 측정 후 증류수에 담가 stirring 하면서 전극체의 고분자막을 충분히 washing 한다.
10. 시료를 바꿔가면서 “7” 번부터 반복 측정한다.
11. 측정한 데이터를 file로 저장한다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

구 분	연구내용	달 성 도	달성율 (%)
1차년도	○ 맛 센서 시스템의 고분자막과 변환기 제조기술 확립 및 detector 구성과 시스템 신호의 비선형성 분석	- 맛 센서의 고분자막 (지질막 등) 14종과 전극 3종 (침상 미세전극 등) 선정 및 제작 - 해당 전극으로의 고분자막 형성방법 (dip coating 등) 확립 및 신호계측 detector 구성 - 5가지 기본 맛의 대표물질에 대하여 농도별 단일물질의 감응특성 측정 - 비선형성 분석에 의하여 고분자막 10종 선정	100
2차년도	○ Bench-scale 맛 평가시스템을 이용한 모델 맛성분 분석 및 신호의 상관성 분석과 맛 인식 신호처리 시스템 구성	- Bench-scale 맛 평가시스템 구성 - 2종 및 5종 복합 맛 용액에 대한 고분자막의 감응특성 분석과 해석을 통한 선택성 확인 - 맛 인식 신호처리 시스템 구성 및 성능평가	100
3차년도	○ 다채널 맛 평가시스템을 이용한 시료분석과 결과해석 및 일체화된 시작품 제작과 워크샵 개최	- 맛 인식 신호처리 시스템에 근거한 다채널 맛 평가시스템 구성 - 센서 어레이 발생신호의 다중공선성 제거를 위한 주성분 분석 알고리즘 설계 - 전통음료 등 음료류와 주류의 맛 판별분석 - 김치 숙성 모니터링과 간장 판별분석에의 적용 - 8 채널의 맛 센서 *in-situ* micro-array 개발 - 일체화된 맛 평가시스템 시작품 제작과 이를 활용한 워크샵 개최 - 학술지 게재, 학회발표, 산업재산권 출원, 워크샵 교재 발간과 발표 등 11건의 계량적 실적	100

제 2 절 관련분야에의 기여도

본 연구를 통하여 개발된 맛 평가시스템과 관련된 기술 및 장치는 식품산업에서의 품질평가 및 생산공정 관리와 맛의 제어에 활용가능성이 높을 것으로 생각되고, 기존의 관능검사와 병행하여 사용하면 그 효용성이 제고될 수 있을 것으로 생각된다. 아울러 본 기술은 농공단지 등에서 생산되는 전통음료와 주류 등의 맛 평가를 소수의 인원으로 재현성있게 실시할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 기존 활용실적

	학술지 게재		학회발표		산업재산권		교재발간	워크샵	합계
	국외	국내	국외	국내	등록	출원			
총괄과제	0	1	0	7	0	1	1	1	11

1. 학술논문

- 고분자 지질막 전극센서의 맛 반응 평가. 2002. *한국농업기계학회지* **27**(3): 249-258.

2. 학회발표

- 지질막 종류에 따른 전자혀 시스템 특성규명. 2003. *한국식품과학회 제70차 학술대회 초록집*. p. 151.
- 전자혀 시스템을 이용한 액상음료의 맛판별 분석. 2003. *한국식품과학회 제70차 학술대회 초록집*. p. 151.
- 전자혀를 이용한 식품의 판별분석. 2003. *한국농업기계학회 하계학술대회*. p. 434.
- 침상 미세전극 고분자막의 맛 물질에 대한 감응특성. 2001. *한국산업식품공학회 추계학술대회 초록집*. p. 94.
- 전자혀를 이용한 맛의 정량화 및 판별. 2002. *한국식품과학회 추계학술대회 초록집*. p. 186.
- 맛 평가용 전극의 효용 평가. 2001. *한국산업식품공학회 추계학술대회 초록집*. p. 93.
- 수정진동자 전극 coating막의 맛물질에 대한 감응특성. 2001. *한국식품과학회 추계학술대회*.

3. 산업재산권

- 고분자막 이온전극의 고분자막 형성방법. 2003. 대한민국 특허출원 10-2003-0059069.

4. 교육용 교재 발간

- 전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 워크샵 교재. 2003. 한국식품개발연구원.

5. 워크샵

- 전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 워크샵. 한국식품개발연구원 (2003년 8월 12일).

・고분자막 센서 array를 이용한 식품의 판별분석

・실습개요 및 계측 protocol 설명

・전자혀에 의한 식품의 맛 판별분석 실습

제 2 절 활용계획

본 연구개발 결과의 보급과 활용을 위하여 다음과 같이 추진하고자 한다.

- 향후 3년내에 추가적인 학술발표 및 세미나 등을 행하여 연구결과의 know-how가 잘 전달될 수 있도록 함
- 연구개발된 다채널 맛 평가시스템에 대하여 연구기관 및 산업체 등의 요청이 있을 경우 기술전수하여 활용할 예정임
- 개발된 기술을 식품전시회 등에 출품하여 홍보할 예정임

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

문헌분석 및 Internet 조사 등을 통하여 전자혀와 관련된 향후의 계승발전 연구에 적용할 수 있는 다양한 해외과학기술정보를 수집하였다.

제 7 장 참고문헌

Akiyama, H., Toko, K. and Yamafuji, K. 1996. Detection of taste substances using impedance change of phospholipid Langmuir Blodgett membrane. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**: 5516-5521.

Arikawa, Y., Toko, K., Ikezaki, H., Shinha, Y., Ito, T., Oguri, I. and Baba, S. 1995. Analysis of sake taste using multielectrode taste sensor. *Sensors Materials* **7**: 261-270.

Birch, G.G., Karim, R., Lopez-Chavez, A. and Morini, G. 1993. Sweetness, structure and specific volume. Sweet-taste chemoreception. ISBN 1-85166-883-7, pp. 129-139, European Chemoreception Research Organization.

Craggs, A., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. 1974. PVC matrix membrane ion-selective electrodes. *J. Chem. Edu.* **51**: 541-544.

Fukunaga, T., Toko, K., Mori, S., Nakabayashi, Y. and Kanda, M. 1996. Quantification of taste of coffee using sensor with global selectivity. *Sensors Materials* **8**: 47-56.

Gaonkar, A.G. 1995. Characterization of food: emerging methods. ISBN 0-444-81499-X, Elsevier Science, Inc.

Hayashi, K., Yamanaka, M., Toko, K. and Yamafuji, K. 1990. Multichannel taste sensor using lipid membranes. *Sensors Actuators B* **2**: 205-213.

Iiyama, S., Miyazaki, Y., Hayashi, K., Toko, K., Yamafuji, K., Ikezaki, H. and Sato, K. 1992. Highly sensitive detection of taste substances using monolayer lipid membrane. *Sensors Materials* **4**: 21-27.

Iiyama, S., Yahiro, M. and Toko, K. 1995. Quantitative sensing of mineral water with multichannel taste sensor. *Sensors Materials* **7**: 191-201.

Ishibashi, N., Kouge, K., Shinoda, I., Kanehisa, H. and Okai, H. 1988. A mechanism for bitter taste sensibility in peptides. *Agric. Biol. Chem.* **52**: 819-827.

Lindsay, R.C. 1985. Flavors. In *Food Chemistry*, 2nd edition, Fennema, O.R. (ed.), pp. 585-627, Marcel Dekker, Inc., New York.

Oohira, K. and Toko, K. 1996. Theory of electric characteristics of the lipid/PVC/

DOPP membrane and PVC/DOPP membrane in response to taste stimuli. *Biophy. Chem.* **61**: 29-35.

Shallenberger, R.S. 1993. In "Taste Chemistry", Blackie Academic, Glasgow, UK.

Shallenberger, R.S. 1996. The AH and B glycophores and general taste chemistry. *Food Chem.* **56**: 209-214.

Tinti, J.M., Nofre, C. and Peytavi, A.M. 1982. Interaction of suosan with the sweet taste receptor. *Zeitschrift Lebensmittel Untersuchung Forschung* **175**: 266-268.

Toko, K. 1996. Taste sensor with global selectivity. *Materials Sci. Eng. C* **4**: 69-82.

Toko, K. 1998. Electronic tongue. *Biosens. Bioelectron.* **13**: 701-709.

Toko, K., Akiyama, H., Chishaki, K., Ezaki, S., Iyota, T. and Yamafuji, K. 1997. Detection of taste substance using impedance change in lipid/polymer membranes. *Sensors Materials* **9**: 321-329.

Toko, K. and Fukusaka, T. 1997. Measurement of hydrophobicity of amino acids using a multichannel taste sensor. *Sensors Materials* **9**: 171.

Toko, K., Murata, T., Matsuno, T., Kikkawa, Y. and Yamafuji, K. 1992. Taste map of beer by a multichannel taste sensor. *Sensors Materials* **4**: 145-151.

Van der Wel, H. 1993. Some thoughts about thaumatin binding. Sweet-taste chemoreception. ISBN 1-85166-883-7, pp. 365-372, European Chemoreception Research Organization.

양영민, 노봉수, 홍형기. 1999. *산업식품공학* **3**: 45.