

## 휴대용 전자코를 이용한 우유의 신선도 예측

양영민 · 노봉수 · 홍형기\*

서울여자대학교 식품미생물공학과, \*LG 종합기술원

### Prediction of Freshness for Milk by the Portable Electronic Nose

Young-Min Yang, Bong-Soo Noh and Hyung-Ki Hong\*

Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University

\*LG Corporate Institute of Technology

#### Abstract

The aim of study is to predict the freshness of milk by a portable electronic nose that has six metal oxide sensors. Milk was stored at 4, 15 and 30°C for 14 days. The ratio of the measured resistance of gas to that of air by electronic nose was expressed as sensitivity. The sensitivity for the freshness of milk was measured by the portable electronic nose during storage and was compared to pH and acidity. The sensitivity was little changed at 4°C and 15°C but was rapidly decreased at 30°C. The determination coefficient between sensitivity and storage time was fairly high ( $r^2=0.903\sim0.989$ ) under the specific range of pH and acidity. The proportion of principal component first score in principal component analysis was very high in milk. However the principal component first score was reduced from positive score to negative score as the storage time increased. It was possible to predict the freshness of milk by the portable electronic nose.

Key word: electronic nose, milk, sensitivity, freshness, PCA

#### 서 론

식품은 제조 후 시간이 경과함에 따라 품질 수준이 서서히 저하되어 어느 한계를 넘어서면 식품으로서의 가치를 잃게된다. 현재 향을 측정하기 위한 방법으로 관능 검사와 GC/MS 분석법 등이 사용되고 있다. 그러나 GC/MS 등에 의한 기기 분석 방법은 사람이 감지하는 것과 같이 전체의 향을 분석하는 것이 아니라 각각의 성분을 분리하여 분석하고 있으며 기계 장치 자체의 가격 또한 고가이며 복잡한 전처리 과정을 거쳐야 하므로 숙련된 기술자가 요구되어 보편적으로 이용되기 어려움과 함께 있다(Bartlett *et al.*, 1997). 이러한 문제점을 극복하고자 사람의 후각 인지 체계를 모방한 전자코 장치가 개발되었다. 전자코는 사람의 후각 인지 시스템을 모방한 패턴인식 소프트웨어를 이용해 냄새를 감별하는 장치로 신속하고 편리하며 GC와 같이 성분 하나하나를 분리하여 향을 분석하는 것이 아니라 인간이 감지하는 것처럼 제품에 배합된 전

체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있다.

지금까지의 연구현황을 보면, 미생물 검사, 관능 검사를 병행하여 육제품의 품질 관리에 전자코를 응용했을 때 신선한 것과 신선하지 않은 것을 분리할 수 있었고(Dijk, 1996), semiconductor 센서를 이용해 종류가 다른 커피 향과 정유성분, 기능기가 서로 다른 휘발성 화합물을 판별 분석과 같은 패턴 인식 기술에 의해 분별 할 수 있었으며(Aishima, 1991), 그리고 소시지의 발효공정에서 발산되는 휘발성 성분을 측정하여 발효 시간을 예측하였는데, 이는 관능 검사를 병행했을 때의 결과와 일치하였으며 발효 단계가 다른 소시지를 명확히 분리할 수 있었다(Eklov *et al.*, 1998). 그 밖에 코르크 병마개에서 나는 불쾌한 냄새가 제품의 품질에 중요한 영향을 미치는 정도를 전자코에 의해 감지하여 냄새의 종류에 따라 허용 가능 범위를 제시하고 이것을 학습시킬 경우 상품의 품질관리에 유용하다고 보고하였으며(Roche *et al.*, 1998), 그 밖에 당근과 마늘(노봉수와 고재원, 1997), 인삼(노봉수 등, 1997a), 참깨, 영지(노봉수 등, 1998)을 비롯한 농산물의 산지가 국내산인지 수입산인지를 매우 효율적으로 분별하였다.

Corresponding author: Bong-Soo Noh, Professor, Seoul Women's University, 126 Kongleungdong Nowon-ku, Seoul 139-774, Korea

우유는 영양적으로 풍부한 만큼 품질의 변화를 일으키기 쉬운 조건을 가지고 있다. 특히 기온이 높은 여름철에는 품질의 변화가 일어나기가 아주 용이하고 판매, 운반, 저장의 유통과정 중에서도 부패하기 쉬운 식품이다. 현재 우유의 품질은 비중, 산도, pH, phosphatase 검사, 일반 세균 검사 등의 방법(보건복지부, 1995)을 통하여 이루어지고 있지만 미생물 검사의 경우 시간 또한 오래 소요된다.

본 연구는 6개의 metal oxide 센서로 구성된 전자코를 이용하여 우유의 품질 변화를 관찰하였고 기존의 방법과 상관 관계를 파악하고, 주성분 분석을 통해 우유의 신선도를 예측하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 저장시험

유통기한이 동일한 우유(서울 우유)를 중간도매상으로부터 구입하여 4, 15, 30°C 배양기에서 저장하면서 이틀 간격으로 시료를 채취하여 분석하였고, 모든 실험은 3회 반복 실험하였다.

### pH 및 산도측정

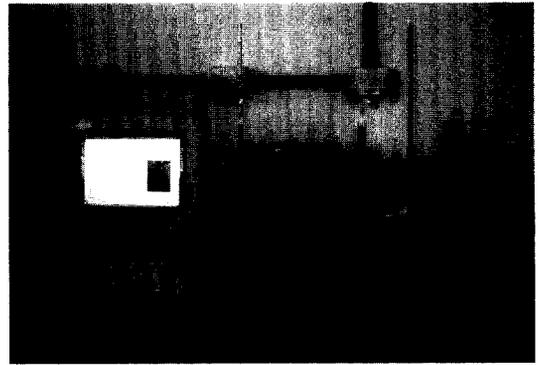
pH는 시료 10 mL을 취하여 pH meter (Suntex, model sp-5A)로 측정하였고 산도는 우유 10 mL에 증류수 10 mL를 가하고 1% phenolphthalein 지시약 0.1 mL를 첨가한 후 0.1 N NaOH 용액으로 적정하고 소비량에 0.009를 곱하여 시료 중의 산을 lactic acid로 나타냈다.

### 전자코 시스템의 구성 장치

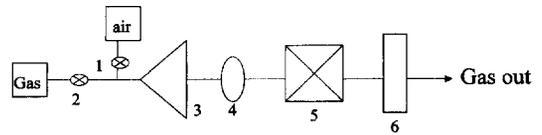
본 실험에 사용된 전자코는 LG 종합기술원에서 제조한 것으로서 센서는 6개의 metal oxide sensor가 사용되었고(노봉수 등, 1997b), 전자코 시스템의 구성 장치는 Fig. 1과 같다(Hong *et al.*, 1996). 가스나 냄새가 발생되는 가스 발생 부위, 기준공기와 대상 가스의 흐름을 제어할 수 있는 solenoid valve, 센서 어레이가 부착되어 있는 센서 cell, 가스흐름의 구동을 일으키는 펌프, 가스 흐름이 유동성을 억제하기 위한 pressure buffer valve, 흐르는 가스의 양을 지시 할 수 있는 유량계(flow meter), 센서의 출력 신호를 신호 처리하는데 필요한 interface card (CPU, A/D, D/A, D/O) 및 PC (IBM Compatible) 등으로 구성되어 있다.

### 휘발성 성분 분석

전자코의 분석 조건은 데이터 수집 시간은 0.5초, 가열에 의해 이루어지는 센서에 흡착한 이물질 제거



(A)



(B)

Fig. 1. Block diagram of the portable electronic nose system. 1: Solenoid valve, 2: Teflon tube, 3: Sensor cell, 4: Pressure buffer valve, 5: Suction pump, 6: Flowmeter.

시간은 10초, 신선한 공기에 의한 충전 시간(purging time)은 30초, 센서의 안정화를 위한 시간(tuning time)은 100초, 신선한 공기에 센서를 노출시켰을 때의 분석시간은 10초, 센서가 시료향과 반응시의 분석시간은 15초로 하였다. 센서에 흡착되었을 가능성이 있는 이물질 제거시의 동작 전압은 6 V, 정상상태에서의 동작 전압은 4 V로 하였다. 시료 측정후 튜브에 잔류하는 향의 제거를 위해 air pump를 사용하였으며 잔류하는 향의 확인은 전자코로 측정하여 저항비율값( $R_{gas}/R_{air}$ )이 0.90이상될 때까지 세척하였다. 시료 채취 방법은 향기를 센서 표면까지 펌프하는 dynamic head space 방법을 취하였으며 이때 시료가 담긴 용기는 수욕조를 이용하여 30°C로 유지하면서 매 시료마다 3회 반복실험 하였다.

### 주성분 분석

전자코에 내장된 센서 6개에 의해 각각 감지된 휘발성 성분에 대한  $R_{gas}/R_{air}$ , pH, 산도의 정량값을 입력한 후 Multivariate Statistical Analysis Program (MVSAP)을 이용하여 주성분분석을 실시하고(Lee *et al.*, 1998), 제 1주성분 값, 제 2주성분 값을 구하였다.

## 결과 및 고찰

우유에서 품질의 변화를 분석하는 보편적인 방법으

로 이용되는 pH 및 산도의 변화를 측정하여 전자코의 감응도와 상관성을 살펴보았다. 온도를 달리하여 우유를 저장했을 때의 pH 및 산도의 변화를 보면 4°C에서 변화가 거의 없었고, 15°C는 10일까지는 큰 변화가 없었으며 12일부터 pH와 산도가 변하였고, 30°C에는 3일부터 산도는 계속 증가하고, pH는 감소하는 경향을 나타내고 있다(Fig. 2). 즉, 저장온도가 높을수록 산도는 빨리 증가하고 pH는 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 4°C, 15°C의 낮은 온도일 때는 품질의 변화가 거의 일어나지 않았지만 30°C의 높은 온도일 경우는 젖산균을 비롯한 미생물의 성장으로 인하여 유기산 등이 생성되면서 pH는 감소하고 산도는 증가하는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 따라서 우유의 저장 온도가 높을수록 품질 변화가 빨리 진행됨을 보여주고 있다.

전자코가 우유의 휘발성 성분에 대하여 민감한 반응을 보여주는 적정 조건 등을 결정하였다. 상대적인 저항 비율( $R_{gas}/R_{air}$ )이 낮으면 낮을수록 향기물질과 센서와의 반응정도가 높은 것을 의미하므로 외부 환경에 의하여 많이 변화되었음을 알려주는 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 센서 동작 전압 4 V, 시료 양 10 mL일 때 저항 비율값(sensitivity,  $R_{gas}/R_{air}$ )이 상대적으로 낮음을 볼 수 있어 이를 우유의 분석 조건으로 설정하였고, 향추출 온도는 30°C로 하였으며 신속한 분석을 위해 향추출 시간은 5분으로 하였다. 이상의 조건에서 전자코에 의해 우유를 분석하였을 때 Fig. 3에서 보여주는 것과 같이 4°C에서 저장했을 때 경우는 pH 및 산도의 변화와 마찬가지로 sensitivity는 거의 변화가 없었고 15°C의 경우, 12일에 sensitivity값이 감소되는 것이 pH 및 산도와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 30°C에서도 초기 2일 이후 부터 감소하는 경향은 pH 및 산도와 유사한 경향을 보여 주고 있어 우유의 신선도가 떨어지고 있음을 예상할 수 있다. 그러나 6일 이후에는 다시 증가하고 있어 산도나 pH의 변화와 다른 경향을 나타내고 있다. 이것은 6일 이후

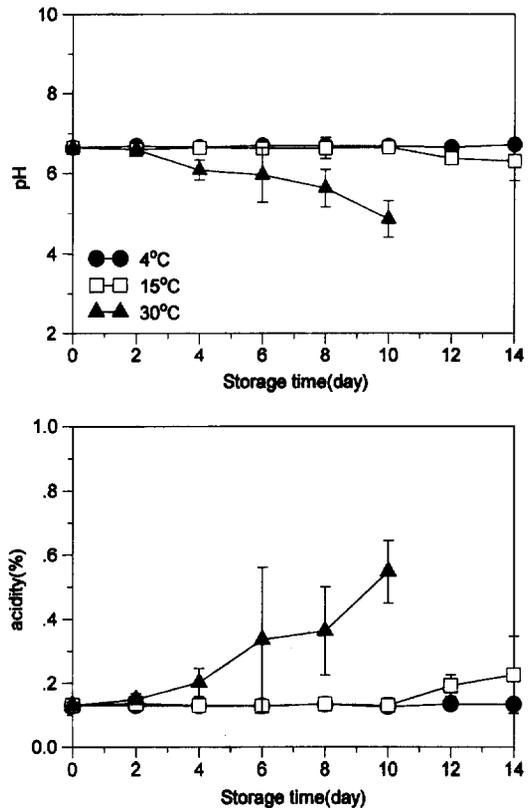


Fig. 2. Changes in pH and acidity of milk during storage at various temperatures. ●—●: 4°C, □—□: 15°C, ▲—▲: 30°C.

부터는 변질되면서 생성된 향기성분과 다른 성분들이 생성되거나 또는 그 이전에 생성되었던 향기성분들이 이미 없어진 것으로 예상되나 이에 대하여 추후 더 관찰되어야 할 것이다. 전체적인 경향으로 볼때 저장 온도에 따라 sensitivity의 변화량은 차이를 나타내고 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 4°C, 15°C에서는 저장 일수에 따른 센서의 변화량이 -0.003~0.008의 매우 작은 값으로 나타나 전자코의 반응이 극히 미미함을

Table 1. Effect of operating voltage and sample amount on the sensitivity of the portable electronic nose for the freshness analysis of milk

Condition	Sensitivity <sup>1)</sup> of sensor						
		#1	#2	#3	#4	#5	#6
Operating voltage (V)	3	0.9994	0.8173	0.4094	0.3659	0.8210	0.8914
	4	0.9953	0.6896	0.1325	0.1007	0.7420	0.8306
Sample amount (mL)	1	1.0000	0.8279	0.7706	0.7217	0.8642	0.9194
	5	1.0000	0.8372	0.6810	0.6090	0.8708	0.9258

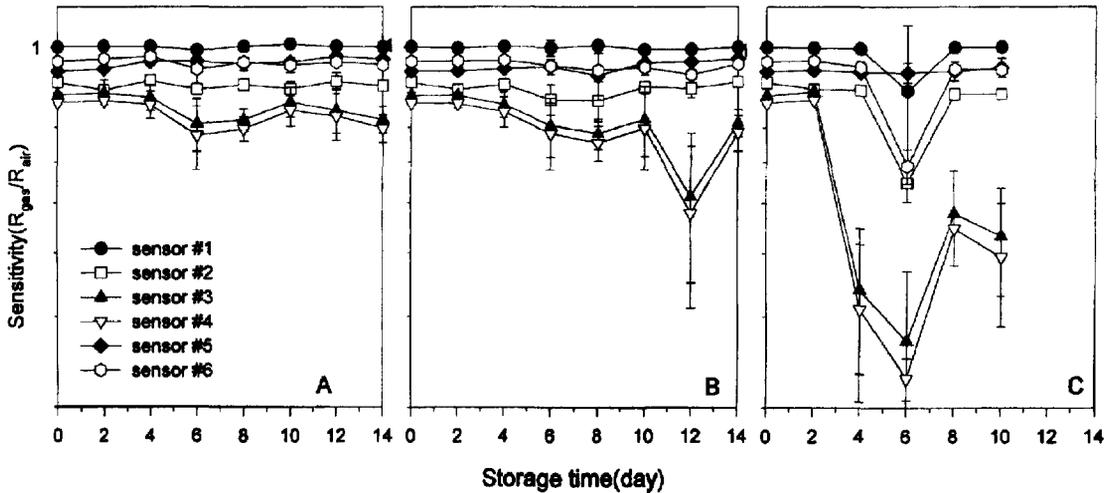
<sup>1)</sup>Sensitivity is expressed by  $R_{gas}/R_{air}$ .

**Table 2. Effect of storage temperature of milk on the sensitivity of 3rd and the 4th sensors of the portable electronic nose**

Sensor	#3		#4	
	A <sup>1)</sup>	B <sup>2)</sup>	A	B
Temperature				
4°C	-0.0031	0.4023	-0.0306	0.3298
15°C	-0.0086	0.4529	-0.0403	0.4515
30°C	-0.0941	0.7348	-0.1000	0.7383

<sup>1)</sup>A: Changes of sensitivity= $\Delta(R_{gas}/R_{air})$ /storage time.

<sup>2)</sup>B: Correlation coefficient ( $r^2$ ).



**Fig. 3. Sensitivity of the portable electronic nose to milk stored at various temperatures.** ●—●: sensor #1, □—□: sensor #2, ▲—▲: sensor #3, ▽—▽: sensor #4, ◇—◇: sensor #5, ○—○: sensor #6, A: 4°C, B: 15°C, C: 30°C.

알 수 있으나, 30°C의 경우는 -0.094~0.10의 높은 값을 나타내어 저장온도가 높을수록 우유 품질의 변화가 많이 일어나면서 센서와 반응하는 휘발성 성분의 생성이 증가한 것으로 나타났다. 6개의 센서 중에서는 센서 #3, #4가 상대적으로 민감한 감응도 변화를 보여주고 있으며 센서 #3, #4의 감응도와 pH, 산도사이의 상관 관계를 살펴본 결과 산도가 0.45%이하, pH는 5.9~6.7의 범위에서는 결정계수( $r^2$ )가 0.90이상으로써 높은 상관관계를 보여주었다(Fig. 4). 센서의 감응도로써 우유의 신선도를 예측해 보면 4°C로 저장했을 때 14일 동안 품질의 변화가 거의 일어나지 않고, 15°C에서 저장했을 경우 12일부터 변화가 진행되는 것으로 보이며, 30°C에서 저장한 우유는 3일부터 급격히 품질의 변화가 진행된다고 할 수 있다.

본 실험은 저장일에 따른 전자코내 센서 저항값의 변화로 우유의 품질 변화를 살펴보고자 한 것으로 초기부터 관찰하지 않은 경우 신선도 판단이 어려운 문제점이 있다.

우유의 품질 변화를 종합적 고찰을 위해 주성분 분석을 실시하였으며 변수로써 6개의 센서로부터 얻은

$R_{gas}/R_{air}$ , pH, 산도를 변수로 사용하였다. 제1주성분값의 기여율이 0.708이상을 나타내어 제1주성분만으로 우유를 총괄하는 정보로 대표될 수 있음을 보여주었다. Fig. 5에서 보듯이 4°C에서 저장한 우유는 제1주성분값(기여율: 0.708)이 0부근에 집중된 분포를 보여주고 있어 저장일에 따른 품질의 변화가 거의 일어나지 않음을 보여주고 있으며, 15°C (제1주성분 기여율: 0.754)의 경우 10일까지는 큰 변화없이 0부근에 편중하고 있다가 12일부터 -0.4이하의 값을 보여주고 있어 이 시점부터 품질에서의 변화가 일어나고 있음을 암시하고 있다. 30°C에서 저장한 우유(제1주성분 기여율: 0.764)는 4일까지 0~0.8이라는 (+)값을 보여준다가 6일부터 -0.1이하의 (-)값을 보여주었으며 10일에는 더욱 감소하고 있다. 이것으로 초기의 신선한 우유에서 제1주성분 값은 (+)의 높은 점수값을 나타내다가 품질의 변화가 진행됨에 따라 (-)값의 작은 점수로 감소한다고 볼 수 있으며 온도가 높을수록 품질의 변화가 빨리 일어나 제1주성분값이 감소되는 것을 알 수 있다. 우유의 신선도 예측시 제1주성분 값이 (+)의 높은 값일 때 신선하다고 할 수 있으며 품질 관리시 (-)의 작

은 값으로 감소하지 않도록 관리하면 신선한 우유를 공급할 수 있을 것이다.

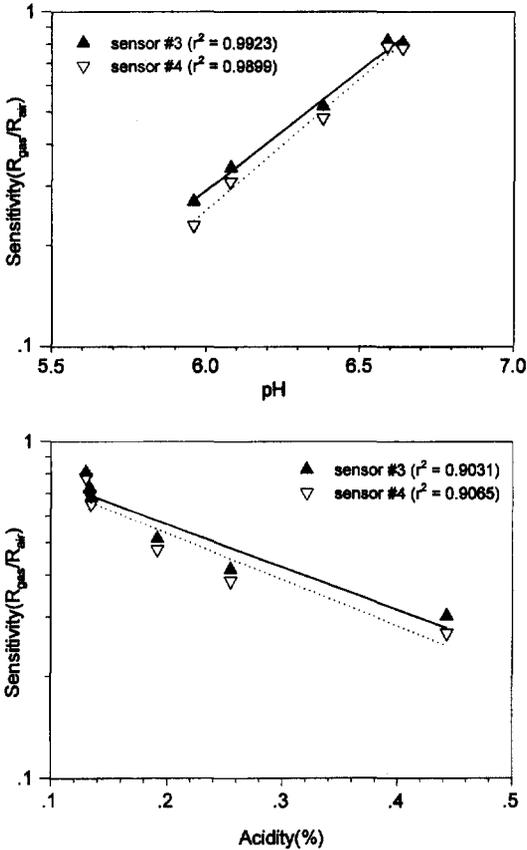


Fig. 4. Correlation of sensitivity by the portable electronic nose to pH and acidity in milk.

Eklov *et al.* (1998)는 전자코를 이용하여 얻은 주성분 값과 발효시간과의 상관관계를 이용하여 소시지의 발효공정을 관리할 수 있다고 보고한 바 있어 전자코로부터 얻어진 데이터를 토대로 주성분 분석을 하여 식품 저장에서의 품질 변화 예측에 이용한다면 종합적인 정보를 토대로 보다 안전하고 신선한 식품을 소비자에게 공급할 수 있을 뿐 아니라 품질에 영향을 미치는 품질 지표의 선정, 저장 수명의 보다 정확한 예측 등이 가능해질 것이다.

본 실험에 사용된 전자코는 metal oxide 센서로만 구성되어 있으나 이 센서는 일반적으로 감응도는 좋으나 선택성은 낮다고 알려져 있다(Neutronics Scientific Ltd, 1996). 따라서 이런 단점을 보완하여 선택성이 좋으나 감응도는 낮은 conducting polymer 센서를 함께 사용하면 선택성과 감응도가 함께 개선 될 수 있어 보다 신뢰할 수 있는 결과를 확보할 수 있을 것으로 보인다.

### 요 약

6개의 metal oxide 센서가 내장된 휴대용 전자코를 이용하여 우유의 저장온도에 따른 신선도의 변화를 측정하여 pH, 산도와와의 상관 관계를 살펴보고, 주성분 분석을 실시하였다. 4°C, 15°C저장에서는 pH, 산도의 변화와 마찬가지로 전자코의 저항값은 큰 변화가 없으나 30°C의 경우에는 초기에 감소하다가 더 이상 감소하지 않았고, 특정 범위에서 높은 결정 계수값( $r^2=0.90\sim0.99$ )을 보여주었다. 전자코 6개 센서중 #3와 #4의 센서가 민감하게 반응하였다. 주성분 분석 결과

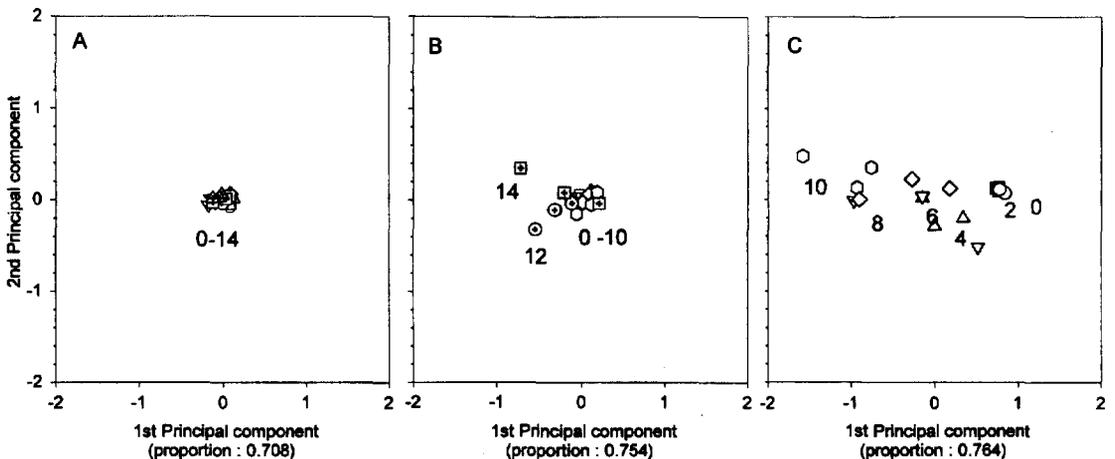


Fig. 5. Principal component analysis of sensitivity by the portable electronic nose, pH and acidity in milk at various temperature. Storage time(day) of sample was indicated with symbol. A: 4°C, B: 15°C, C: 30°C (○; 2 day ▽; 4 day △; 6 day ◇; 8 day □; 10 day ○).

4°C에서는 14일 까지 큰 변화가 없었으며 15, 30°C저장의 경우 저장일에 따라 제1주성분 값이 점점 감소하여 품질의 변화 즉 우유의 신선도를 예측할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1998년도 서울여자대학교 자연과학연구소 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 문 헌

- Aishima, T. 1991. Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array. *J. of Agricultural and Food Chemistry* **39**(4): 752-759
- Bartlett, P.N., J.M. Elliott and J.W. Gardner. 1997. Electronic nose and their application in the food industry. *Food Chemistry* **51**: 44-45
- Dijk, R.V. 1996. Quality control in the meat industry using gas sensor arrays. *The 3rd International Symposium on Olfraction and Electronic Nose*, Nov. 3-6, 1996, Miami, US. pp71-83
- Eklov, T., G. Johansson, F. Winquist and I. Lundstrom. 1998. Monitoring sausage fermentation using an electronic nose. *J. of the Science of Food and Agriculture* **76**(4): 525-532
- Hong, H.K., H.W. Shin, H.S. Park, D.H. Yun, C.H. Kwon, K. Lee, S.T. Kim and T. Moriizumi. 1996. Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensors and Actuators B* **33**: 68-71
- Lee, D.S., B.S. Noh, S.Y. Bae and K. Kim. 1998. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. *Analytica Chimica Acta* **358**: 163-175
- Neotronics Scientific Ltd. 1996. An Introduction to Electronic Nose Technology. Essex. UK.
- Roche, S., I.F. Delgadillo, A.J. Correia, A. Barros and P. Wells. 1998. Application of electronic aroma sensing system to cork stopper quality control. *J. of Agricultural and Food Chemistry* **46**: 145-151
- 노봉수, 고재원. 1997. 전자코를 이용한 농수산물의 산지 판별. *산업식품공학* **1**(2): 103-106
- 노봉수, 고재원, 김상용. 1997a. 인삼의 산지 판별을 위한 conducting polymer 센서와 metal oxide 센서의 이용. *서울여대 자연과학논문집* **9**: 84-89
- 노봉수, 양영민, 이택수, 홍형기, 권철한, 성영권. 1997b. 휴대용 전자코에 의한 된장의 숙성정도 예측. *한국식품과학회지* **30**(2): 356-362
- 노봉수, 고재원, 김상용, 김수정. 1998. 특용작물의 산지 판별을 위한 전자코 응용. *한국식품과학회지* **30**(5): 1051-1057
- 보건복지부. 1995. 식품첨가물의 규격과 기준. 한국식품산업사