

국내외기술정보

식품의 신속한 수분정량

황진봉

이화학연구부 식품분석실

물은 모든 식품에 존재하며 식품의 물리적 특성, 기술적 공정, 미생물의 안정성, 저장기간 연장, 미각등을 결정할 뿐만 아니라 법적, 경제적 결과에도 중요하다.

수분함량 측정은 식품에서 가장 빈번하게 분석되며 최소한의 불량품을 유지시키기 위해 정확한 결과를 얻어야 함은 물론 신속성이 요구되는 품질관리에도 필요시 분석해야 한다. 수분측정 방법에는 다양한 분석법이 있는데 1차적인 방법들은 실제 수분량을 직접 측정하는 방법인 반면에 2차적인 방법들은 수분함량에 따른 특성을 측정하거나 물분자의 화학적 특성을 측정한다. 이 2차적인 방법들은 신속한 결과를 얻을 수 있으며 핵자기 공명법, 마이크로웨이브법, 근적외선법 등이 포함되며 수분분석시 주된 1차, 2차적인 방법들의 원리를 표 1에 요약했다.

1차적인 방법

중류법 : 이 분석법은 거시적인 방법으로 정밀성이 요구되는 측정이나 극소량이 들어 있는 분석에는 이용할 수 없으며 시료의 크기에 따라 차이는 있으나 한시간 내외가 소요되므로 신속한 측정법에 속하지 않는다.

아세틸렌이나 수소를 이용한 정량화학반응 : 이 방법은 시료가 수분과 정량적으로 반응하여 아세틸렌가스를 생성하는 CaC_2 와 혼합되거나 수소를 생

성하는 CaH_2 와 혼합되는데 여기서 생성된 가스의 양은 시료 속에 존재하는 원래의 수분양에 비례한다는 원리를 이용한 분석법이다. 이 방법의 문제점은 가스의 양이 온도와 압력에 영향이 크다는 사실이며 측정 소요시간은 10~30분이다.

건조법 : 식품의 수분함량은 원래의 질량에서 건조과정을 거친 후의 질량을 빼고 차이값을 구하는 문제점에도 불구하고 많은 식품에 있어서 건조법은 필수적이다. 이 분석법의 장점은 간편한 방법이며 재현성이 좋으나 단점으로는 시간이 오래 걸린다는 사실이다. 따라서 신속한 측정법으로는 간주되지 않으나 적은 양의 시료에서만 필요로 하는 새로운 복합건조법과 적외선, 마이크로웨이브를 이용하면 측정 시간은 단축된다.

건조와 전기검출을 이용한 복합분석법 : 수분이 heated cell속에 놓여 있는 미량시료(수 mg정도라도 충분)로 부터 방출되어 불활성기체에 의해 measuring cell로 들어가게 되는 신기술로 분석시간은 20~40분이다. 이 방법의 원리는 서로 병렬인 두전극이 phosphorous pentoxide로 감싼 전극대의 주위에 감겨 있는데 phosphorous pentoxide는 물과 반응하여 인산을 형성시키며 그때에 전기분해된다. 생성된 인산을 전기분해시키는 데 필요한 전류는 물의 양과 비례하며 온도구배에 의해 다른 형태의 결합수를 구별할 수 있다. 그러나 이 기술이 1차적 방법이라는 사실과 함께 그 잠재성은 크나 새로운 방법이기 때문에 그 결과에 대한 확증을 필요로 한다.

표 1. 식품내 수분함량을 측정하는 방법

방 법	원 리	속 도
1차적(직접)방법 증류법 건조법 오븐건조 복합건조 적외선 건조 마이크로웨이브 건조 C ₂ H ₅ 또 H ₂ 의 이용 Karl Fischer법	수분의 물리적 분리 수분의 정량화 화학반응	1시간 ^a 몇 시 간 20-40분 5-20분 2-5분 10-30분 2-5분
2차 방법 밀도계 광도계 굴절계 전기적 방법 핵자기공명분석법 마이크로웨이브분석법 마이크로웨이브공진법 근적외선 분석법	수분 농도에 따른 특성을 이용한 물리적 측정 물분자의 고유 특성을 이용한 방법	몇 초 - 1 분 <1초 <1초 <1초 몇 초

^a: 증류법의 속도는 시료의 크기와 사용되는 기구에 따라 좌우됨.

요로 한다.

적외선 건조법: 이 측정법은 시료가 기부착된 저울판에서 적외선에 의해 가열되며 시료의 무게는 앞서 측정되고 건조중에 연속적으로 측정된다. 사용하고자 하는 특수한 장치에 따라 다른 모드의 변형이 가능하고, 자동모드에서는 주어진 시간동안 함량에 도달되면 분석이 끝난다. 한편, 다른 모드에서는 온도나 가열시간을 선택하여 건조시간을 지정할 수 있다.

적외선의 최대 방출 스펙트럼은 고온일수록 짧아지며 이것은 적외선 가열과정의 효율에 중요하다. 또한 온도나 건조시간, 진행모드, 온도모드등 선정된 변수에 따라 결과가 달라지므로 적당한 건조조건 선택을 위해 검량선이 필요하다. 시료의 무게는

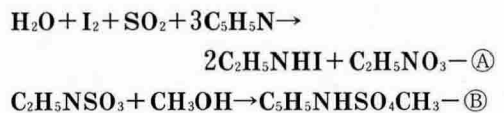
보통 1-10g이며 측정시간은 8분까지이다. 건조법과 비교해 볼 때 시간이 단축되며 재현성도 양호하고 오차는 0.2% 정도이다. 일반적으로 시료전처리가 필요없으나 큰덩어리일 경우 분쇄하는 것이 좋으며 조작이 간단하다.

적외선 건조기의 사용은 매우 광범위하여 증가하는 추세이며 가격도 비교적 저렴하다. 또한 결과들은 컴퓨터를 이용 자동적으로 저장할 수 있기 때문에 품질관리에 유리하다.

마이크로웨이브 건조법: 마이크로웨이브건조는 앞서 설명한 적외선 건조법과 유사하며 일반적으로 시료가 회전함에 따라 2,450MHz 주파수가 물분자들을 자극시켜 결국에는 수분이 증발하게 된다. 따라서 시료의 무게는 계속적으로 측정되며 적외선법과 같이 함량이 되면 마이크로웨이브 전원은 정지된다. 이 방법도 검량선이 필요하며 시료의 무게는 2-4g이다. 재현성도 양호하며 오차는 약 0.2%이며 적외선보다 시료를 잘 투과하기 때문에 건조시간이 더 짧다. 분석소요시간은 5분 정도이며 취급이 용이하다. 단점으로는 수분양이 최소 10% 이상(수분양이 너무 낮으면 타기 때문)이어야 하고 고가이며 모든 식품에 적용할 수가 없다는 점이다.

Karl Fischer 적정법: 이 수분측정법은 메타놀을 함유한 Karl Fischer적정용 용제로 균질시료를 용해하거나 또는 용제를 사용하여 시료로부터 물을 추출하고서, 그들 용제에 대하여 사전 역가를 측정해 둔 Karl Fischer시약으로 적정할 때 물과 화학당량적인 반응에 의하여 소비된 Karl Fischer시약의 용량으로부터 수분량을 산출하는 방법이다. 이 방법은 화학적 수분정량법으로서 광범위하게 이용되고 있지만 식품의 수분 정량법으로서 반드시 일반적인 방법은 아니다.

Karl Fischer시약은 methanol을 함유한 용매 중에서 다음식과 같이 물과 정량적으로 반응한다.



물은 식④로서 반응하고 식⑤로서는 생성된 피리딘, 3산화유황과 methanol이 반응해서 오른쪽의 methylester로 반응이 완결된다. 그러므로 이 방법은 건조법과는 달리 식품중에 물 이외에 휘발성분을 많이 함유하는 경우도 수분을 정량할 수 있는 잇점이 있다. 또한 적당한 표준물질을 사용한다면 모든 식품에 적용이 가능하며 분석이 단 몇분만에 이루어진다. 그리고 마이크로프로세서가 부착된 자동적정기의 개발로 품질관리에 쉽게 이 방법을 이용할 수 있다.

2차적인 방법

수분량에 의한 간접적 측정방법 : 수분함량에 따른 제품의 물성을 측정하는데 기초를 둔 방법에는 밀도계, 광도계, 굴절계와 전도도와 같은 전기적인 방법들이 있다. 이런 방법들은 일반적으로 적용시킬 수 없으며 단일 성분으로 구성된 제품에 보통 사용된다. 예를 들어 전분수용액 중에서 밀도를 측정함으로써 감자 전분량을 분석한다든지 또는 당농축액중 광도계를 이용 당함량을 측정할 수 있다. 또한 꿀에 존재하는 수분량과 굴절을 사이의 실험적 관계로부터 꿀의 차이를 알 수 있으며 염용액은 전기전도도를 이용 수분량 측정이 가능하다. 그러나 이러한 방법들은 정밀 분석시 사용할 수 없다.

물리적 영향에 의한 간접적 측정방법 : 물리적 영향으로 물분자의 반응에 근거한 방법들은 핵자기공명 분석법, 마이크로웨이브 분석법, 근적외선 분석법이 있다. 물리적 영향으로 각 물분자들의 반응은 분자나 원자의 진동이나 회전등에 의하여 같지 않다. 따라서 이들 방법 사용시 표준품을 이용하여 각 제품을 특별하게 보정해야 한다. 한편, 또 다른 문제점은 자유수는 측정할 수 있으나 강한 결합수는 측정할 수 없다는 점이다. 유리수와 결합수의 정의가 불명확하고 두상태 사이에 점진적 변화가 있기 때문에 정밀하고 특별한 검정이 필요하다. 그러나 이러한 간접적 방법의 장점은 매우 신속하고, (결과가 몇초안에 나옴) 물 이외의 다른 물질과 변수를

동시에 분석할 수 있으며 신속한 분석을 현장에서 또는 연속적인 제조공정에서도 적용시킬 수 있다.

핵자기공명 분석법

시료속에 수소핵은 핵스핀이 존재한다. 시료가 자기장에 놓여지면 핵종은 자연존재비 및 자기장 세기에 관계되어 진동수에 의해 자기장축에 있게 된다. 이러한 스핀은 교류전압에서 유도되어 자기장을 야기시킨 짧고 강한 전파발전기의 사용에 의해 들뜨거나 동시에 핵자기공명신호가 나타난다. 이 진동의 크기는 시료 속의 수소원자수에 비례한다는 것을 이용 측정이 가능하다. 일련의 발전주파수를 끈 후 이완은 핵스핀이 핵자기공명 신호 감소로 인해 원래 상태로 줄어드는 것처럼 관찰된다. 이 감소율은 수소 원자 주변에서 매우 많이 일어난다. 고체환경에 놓이면 진동은 거의 멈추게 되고 그로 인해 감소는 현저하게 빠르게 진행하여 70 μ s 이후에는 핵자기공명 신호는 사라진다. 그러나 액상에서는 그 신호의 진폭은 70 μ s 이후에도 여전히 그 원래값의 99%를 갖게 된다. 이러한 결과로부터 감소시간 차이를 근거로 고체와 액체의 시료간을 판별시킬 뿐 만 아니라 감소곡선으로 부터 시료의 다른 성분들의 양을 측정한다.

고성능의 핵자기공명 분석기를 이용하면 다른 결합형태 구별할 수 있으나 식품산업에는 대부분 값싼 장비를 사용한다. 일반적인 핵자기공명 분석기를 사용하면 발전주파수는 같은 시간에 시료의 모든 수소원자가 영향을 받아 예리한 피크가 아닌 넓은 피크를 받게 된다.

핵자기공명 분석법은 수분을 측정한다기 보다는 특정 상황에서 수소원자를 측정하므로 따라서 유리수는 액상의 수소원자가 쉽게 측정되지만 결정수와 같은 강한 결합수는 분석력이 떨어진다. 이러한 상태는 갑자기 일어날지 모르므로 검정선을 작성하여 분석해야 한다.

핵자기공명 분석기의 소프트웨어로 이런 검정선은 쉽게 수행할 수 있으며 단일 측정이 순식간에

이루어 지므로 많은 양의 측정시 평균값을 채택하여야 한다. 시료량은 이용자에 따라 1ml에서 40ml로 다양하며 실질적으로 수분함량은 유리수의 경우 수소핵의 긴 이완시간 때문에 16%을 넘지 못한다. 이와같은 비파괴 분석은 현장에서 직접 분석할 때나 품질관리에 적당하며 핵자기공명기는 상대적으로 다른 장비에 비해 고가이므로 수분측정에만 사용하기는 곤란하나 다른 시료의 물성을 측정하기 위해 병용하여 사용된다.

마이크로웨이브 분석법

마이크로웨이브의 속도는 물질의 유전(dielectric)에 좌우된다. 즉 유전이 일정하게 증가함에 따라 전달속도는 파장에 의해 보다 느려지며 특히 물분자의 가벼운 쌍극자들은 빠른 진동으로 전자기장으로 쉽게 놓이게 된다. 이것은 마이크로웨이브 파장을 갖고 있다는 것을 의미하며 엄청난 유전때문이다. 한편 무거운 분자들은 같은 방법으로 진동할 수 없으므로 수분분석이 불가능하다. 그러나 마이크로웨이브 분석법에 의한 수분측정이 신속함에도 불구하고 마이크로웨이브의 진폭이 점진적으로 감폭함에 따라 병진에너지가 장에너지로 부분적 전환되어 짧은 시간 지체가 있을 경우에는 정확한 분석은 곤란하다.

시료가 마이크로웨이브의 emitter와 receiver사이 에 놓이게 되면 비금속이나 다른 유도체 물질들은 물리적 이유로 인해 마이크로웨이브선에 존재하게 되며 시료는 결국 파장의 이동 크기와 마이크로웨이브 에너지의 진폭 감소로 물의 양을 측정할 수가 있다. 몇몇의 파장에서는 동일시료에 대해 신속하고 연속적으로 사용 가능하며 이와같은 측정치의 평균값은 단일파장에서 얻은 결과 보다 더 정확하다. 이 효과는 물의 농도 뿐만 아니라 시료의 두께와 밀도 그리고 온도에 좌우 되므로 마이크로웨이브 분석시 수분측정은 상기 요인을 감안하여 검교정이 필요하다.

자유수는 정확한 측정이 가능하나 결정수 또는

결합수는 이 방법으로 측정이 불가능하다. 한편, 몇몇의 진동수를 사용하여 다른 분야에 적용시킬 경우 가장 이상적인 방법으로는 비파괴와 비접촉 방법인데 이는 제품의 품질관리에 쉽게 이용할 수 있다. 이것은 여러 변수가 있더라도 규칙적인 가공 공정이면 곧바로 적용시킬 수 있다. 예로 마이크로웨이브 조사선을 컨베이어벨트 또는 파이프 반대편에 설치하여 제품의 두께가 불균일하면 분석이 가능하다. 방사선원으로부터 방출되는 방사선의 흡수는 이와같은 목적을 위해 사용된다.

마이크로웨이브 공진법(resonator method)

마이크로웨이브 공진법의 원리는 크게 보아 앞서 기술한 마이크로웨이브 분석법과 유사하다. 이 방법도 역시 파장의 이동과 마이크로웨이브 에너지의 감소를 이용하는 것으로 측정법의 차이점은 마이크로파를 발생시키는 공진기가 수행한다는 점이다. 마이크로웨이브의 주파수와 공진기채널에서 나오는 주파수는 동일하며 주파수와 충돌하여 측정된 다이오드신호는 공명주파수에서 최대의 피크가 된다. 이러한 공명주파수는 시료가 공진기 내로 들어갈 때 곧 변하며 그 변화는 제품의 수분양에 좌우된다. 피크의 모양은 동일 시간대에서 낮거나 넓게 표시되며 이로 인해 각각 제품의 수분양과 밀도를 계산하여 수학적으로 산출한다. 이 방법도 마이크로웨이브 분석법처럼 검교정이 필요하며 시료의 밀도는 수분양을 측정하는데 영향을 주지 않으므로 연속적으로 측정할 수 있다. 이 방법의 최대 장점은 시료의 질량 및 밀도측정을 독자적으로 할 수 있다는 점이며 단점으로는 분석하고자 하는 제품을 공진기로 가져와야 한다는 점이다. 시료의 용기는 시료에 따라 조절이 가능하고 35ml에서 수 ℓ 까지 사용할 수 있다. 재현성은 0.1% 이내이며, 최근 이 방법을 이용한 장비가 증가하는 추세이다.

근적외선 분석법

근적외선 분석법은 800nm에서 2500nm에 이르

는 영역으로서 전자에너지에 의한 빛의 흡수에 입각한 분석법이다. 근적외선으로 측정하는 방법으로는 확산반사(Diffuse reflectance)모드, 투과반사(Transflectance)모드, 투과(Transmission) 모드 등이 있다(그림 1).

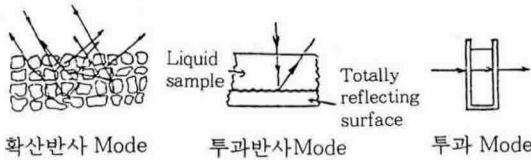


그림 1. 근적외선 분석법의 기본모드

적외선 분석법은 분자내 화학결합의 진동에 주로 근거를 두고 있는 반면에 근적외선 분석법은 분자의 기준진동의 배음과 결합진동에 의한 것이다. 이 분석법은 적외선 분석법에서 요구되는 시료의 회석이 필요치 않다. 한편 이 영역의 단점은 대단히 많은 밴드(band)가 존재함에 따라 하나의 피크로 분리할 수 없다는 점이다. 그러나 최근 전자기술에 힘입어 신속한 처리로 이러한 스펙트럼의 복잡한 과정 및 검량선 작성 그리고 특별한 제품등의 분석이 가능해졌다. 상기의 실험절차에 의해 여러분야에 많은 가능성을 제시 했는데 즉, 제품의 수분분석 뿐만 아니라 전분, 단백질, 섬유질, 요드가, 유리지방산, 프라스틱중합도 등의 분석이 가능해졌

다.

근적외선 분석기는 근적외선 영역에서 생기는 빛의 흡수의 대부분은 중적외선 영역에서 관측되는 분자의 기준 진동의 배음, 또는 결합음에 의한 것이다. 근적외선 흡수는 다음과 같은 특색을 가지는데 첫째, 주로 수소를 포함하는 관능기(O-H, C-H, N-H, S-H 등)이나 중적외선 영역에서 고주파수 영역에 흡수를 주는 관련이 있으며 둘째, 중적외선 영역과 비교할 때 흡수가 미약하며 셋째, 다수의 배음이나 결합음에 의한 흡수가 겹쳐지거나 수소결합이나 분자간의 상호작용에 의해서 특정흡수에서 이동이 일어나기 때문에 밴드의 귀속은 일반적으로 어렵다. 둘째, 셋째에서 근적외선 분석법은 헛점처럼 보이지만 실제로 역으로 이로온 점이 있는데 근적외선 흡수가 미약하다는 것은 미량성분의 분석에는 맞지 않으나 회석하지 않고 주요성분을 분석할 수 있다는 것을 의미한다. 또한 근적외선 분석기는 먼저 시료를 선택하여(보통 20 μ m로 분쇄하여 그대로 시료 cell 넣음, 우유나 크림같은 현탁액 시료는 투과반사 모드를 사용)표준시료로 한다음 이들 시료를 종래 화학 분석법에 측정하여 얻은 결과와 근적외선 분석법에 의해 측정된 흡광도를 다중선형회귀법으로 검량선을 작성하여 그것을 다시 평가하여 일상분석을 하면 분석결과를 쉽게 얻을 수 있다(그림 2).

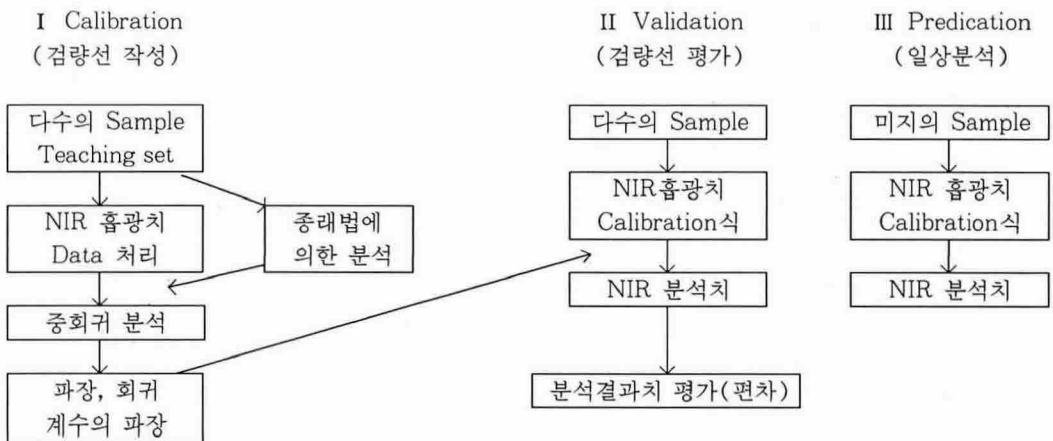


그림 2. 근적외선 분석법의 검량선 작성도

물은 중적외선 영역에서는 흡수강도가 대단히 강하기 때문에 걸끄러운 용매 중의 하나이다. 반면 근적외선 영역에서는 수분은 다른 유기성분에 비해 몰흡광계수가 상대적으로 강하기 때문에 이용되는 전체흡수 스펙트럼에 밴드강도만 준다. 따라서 수분이 존재하는 그대로, 또는 수용액 상태, 고수분의 상태에서도 각 성분의 정량분석이 가능하다. 예를 들면 수퍼센트에서 수십퍼센트의 수분을 함유하는 농산물, 식품, 50~70% 수분함유의 햄, 소세지, 술, 와인, 간장등의 분석도 비파괴로서 가능하다.

한편, 오늘날 근적외선 분석법의 이용은 많은 분야에서 사용하고 있으며 시료량은 몇그람 정도만 필요하다. 측정시간은 수초 이내이며 동일한 형태의 많은 시료에 적당하고, 품질관리 또는 현장에 적용시킬 수 있다. 그러나 근적외선 분석법을 최적화하기 위해서는 검량선 작성시 여러 오차 요인들을 극소화시켜야 하며(예를 들면 ① 종래 분석법 결과에 의한 오차 ② 근적외선 분석의 오차 ③ 표준시료가 대표성을 띠지 않을 경우)또한 고체시료의 분쇄방법, 시료 cell의 선택, 시료의 온도, 투과 반사모드의 경우 반사판 재질등의 선택에 주의를 해야 한다.

결론 및 전망

수분은 많은 식품의 물성을 결정하는 데 중요하기 때문에 식품분석에서 가장 많이 분석한다. 전통적이고 간단한 건조법이 측정시간이 오래걸리고 그 결과가 순수한 수분과 항상 일치하지 않을지라도 여전히 광범위하게 사용한다. 이러한 단점에도 불구하고 건조법은 많은 나라에서 많은 식품에 공식적인 방법으로 통용되고 있다. 장시간 걸리는 전통적인 건조법에 의해 단점을 적외선법이나 마이크로웨이브 건조법에 의해 대체로 시료의 건조를 몇분

으로 단축시킬 수 있으나 이들 방법 사용시 보다 효과적인 가열에는 시료의 분해위험성, 작동조건의 올바른 선택, 표준물질의 재보정등의 문제점이 있다. 따라서 새로운 기술은 시료의 건조 뿐만 아니라 전량(電量)적 측정에 의한 휘발성 물질에서 특히 수분을 측정하는 것으로 발달해왔다. 불균질화된 제품을 제외하고 소량의 시료도 분석이 가능하다. 제품의 순수한 총수분량을 측정하는 데 가장 좋은 방법은 화학반응에 기초를 둔 Karl Fischer 방법으로 메탄올에 불용성인 시료에 대해서는 문제를 야기시킬 수 있으나 많은 측정경험을 통해서 이런 상황을 극복할 수 있고 측정시간이 몇분내로 단축된다. 그러므로 Karl Fischer방법은 총수분량을 측정시 특히 이상적인 방법이며, 국제적인 공인방법으로서 크게 확립되도록 노력이 있어야 한다. 이상에서 언급한 모든 분석기술은 직접 측정에 의해서 수분함량을 분석한다. 이들 방법은 소위 1차적 측정방법이라 하며 연속적인 Karl Fischer분석법을 제외하고 회분식이다.

2차적 방법은 물리적 특성이나 수분함량에 좌우되는 물성을 측정하는 기술이다. 이들은 핵자기공명 분석법, 마이크로웨이브 분석법, 근적외선 분석법들을 일컫는데 매우 신속하고 공정상이나 현장에서 사용할 수 있다. 또한 이 방법은 현대산업에 중요한 결정을 미칠것이고 따라서 모든 2차적인 방법들이 수분뿐만 아니라 다른 성분들도 측정할 수 있다면 미래에 그 중요성은 더욱 증가할 것이다. 또한 이들 방법들은 값비싼 화학약품을 사용하지 않아 환경오염을 개선시킬 것이며, 비록 이들 장비 구입시 초기에는 고액이 들지만 효율적인 운용과 비용절감으로 생산성은 증가될 것이다. 그러나 2차적 방법시 요구되는 검교정을 반드시 실시하여 제품의 불량품을 극소화시켜야 한다.

출처; Trends in Food Sci & Tech.

5(6) 155~162(1995)