

凍結濃縮의 改善을 위한 基礎的 研究

I. 濃縮試液의 物性測定

孔 在 烈

釜山水産大學 冷凍工學科
(1985년 8월 8일 접수)

Basic Studies in Improvement of Freeze Concentration

(I) Measurements of Physical Properties for Concentrated Solution

Jai-Yul Kong

Department of Refrigeration Engineering, National Fisheries University of Pusan
(Received August 8, 1985)

Abstract

Three kinds of aqueous solution of tobacco extracts are used as a new experimental material. It is measured how the operating condition, freezing point, viscosity as fundamental properties have the relation to concentration and temperature of the solution. The results of this study are obtained as follows.

1) The freezing point of the solution (t_m) is presented;

$$t_m = - \frac{18.6 X}{170 - \frac{X}{100} (170 + 18)}$$

2) The correlation of the viscosity, the temperature and the concentration of the solution is followed;

$$\log_{10} \mu = \frac{1585}{T} + 2.11 \frac{X}{100 - X} - 5.50$$

3) The ice crystals whose circumference is a toothed wheel are made from high concentrated solution, and the thick plate shaped ones are done from the low concentrated solution.

序 論

凍結濃縮은 수용액의 冷却時에 석출되는 氷結晶에 溶質을 함유치 않으므로 수용액중의 溶質의 濃度만이 증가하게 되는 이른바 固體-液體間의 相變化를 이용한 溶液의 濃縮法으로, 현재 광범위하게 사용되고 있는 蒸發濃縮法에 비해 香氣成分의 손실과 高溫度로 인한 品質의 變化가 거의 없다는 것을 그 特徵으로 들수있다. 凍結濃縮은 그 操作的 측면에서

보면 冷却에 의한 氷結晶의 生成過程과 氷結晶과 濃縮液의 分離過程으로 大別할 수 있으며, 分離過程에 있어서의 溶質의 손실을 적게 하고, 廢水問題를 없애기 위하여 氷結晶과 濃縮液의 分離效率을 向上시킬 필요가 있다. 그러나 分離效率은 濃縮液의 粘度 氷結晶粒子的 形狀과 크기 등에 의해 좌우되며, 이 氷結晶粒子的 形狀과 크기 등은 氷結晶 生成過程에 있어서의 操作條件에 의해 현저하게 달라진다. 즉 濃縮液의 流動性, 氷結晶에 부착한 濃縮液의 含量

등에 의해 결정되기 때문에 濃縮液의 粘度, 氷結晶의 粒徑과 形狀에 의존하게 된다. 後述하는 바와 같이, 分離効率의 點에서 보면, 粒徑이 큰 球狀의 氷結晶生成이 바람직 하지만 氷結晶의 粒徑 및 形狀은 操作條件에 따라 현저하게 달라지므로 氷結晶의 生成過程에 대하여서도 分離過程과 같이 많은 研究가 필요하다. 현재의 시점에서 경제성의 면에서 볼 때 커피 抽出液과 같은 嗜好性食品溶液의 濃縮에 한정하여 凍結濃縮法이 채택되고 있는 실정이다.

凍結濃縮法의 實用化를 위한 여러 裝置가 고안되어 왔는데 氷結晶 生成裝置를 大別하면 다음과 같다.

(1) 溶液中에 浸漬시킨 冷却面에 얼음을 부착 생성시켜 機械的으로 採取하는 형의 Linde-Krause의 裝置

(2) 冷却管에 溶液을 흘려보내 그 중에서 슬러리(slurry)상의 氷結晶 懸濁液을 만드는 형으로 Phillips社, Stnither社, 精研社等的 裝置

(3) 攪拌 晶析槽에 過冷却液을 供給하여 氷結晶을 만드는 형으로 Huige et al⁹⁾(1973), Thijssen²⁾(1974)이 考案한 裝置

(4) 熱交換器로 急速하게 冷却하여 얻은 슬러리상 氷結晶 懸濁液을 熟成槽에서 成長시키는 형으로 Grenco社의 裝置 등이 있다.

또한 氷結晶의 分離法에는

(1) 壓搾濾過法

(2) 遠心分離法

(3) 洗淨칼럼(column)法의 3가지 方法이 있으며, 이들 方法은 一長一短을 가지고 있으나 어느것이나 分離의 難易는 氷結晶 間隙에서의 溶液이 잘 흘러 내릴 수 있는지에 그 間鍵이 있는데, 이는 氷結晶이 球狀이고 粒徑이 큰 氷結晶을 만드는 것이 좋으나, 濃縮率의 增加에 따른 粘度의 增加는 溶液의 흐름을 방해하여 氷結晶의 分離가 오히려 어렵게 된다.

凍結濃縮에 관한 지금까지의 研究報告중에서 溶液의 相平衡과 氷結晶生成에 關하여 살펴보면, 우선 前者의 경우 糖類溶液을 試料로한 Young and Jones⁴⁾(1949), Chandrasekaran and King⁶⁾(1971), Omarn and King⁷⁾(1974), Stocking and King⁸⁾(1976), 오렌지, 葡萄糖果汁을 試料로한 氷點과 濃度의 關係를 調査한것 이외는 알려진 것이 거의 없으며, 後者에 關해서는 糖類溶液과 果汁의 溶液을 대상으로 한 研究가 그 대부분을 이루고 있다. 過冷却溶液中的 核發生과 成長을 추적한 King et al의 研究, 攪拌槽중의 葡萄糖溶液의 氷結晶成長速度와 核發生速度를 測

定한 Huige et al⁹⁾(1973)의 研究가 있으나, 이들 모두가 “氷結晶의 成長速度는 溶液의 過冷却度에 비례하고, 核發生速度는 過冷却速度의 제곱승에 비례”한다는 결과를 얻고 있다. 또한 海水의 淡水化를 목적으로한 海水중의 얼음 생성에 관한 연구로서는 東京工業試驗所의 가와사키 등은 過冷却度는 0.1°C 이하, 過冷却溶液중의 氷結晶生成에 關해 “核發生직후의 成長速度는 過冷却度의 제곱승에 비례하며 核發生이 끝난후 氷結晶의 成長은 過冷却度에 비례한다”는 결론을 내고 있다. 즉 成長速度와 粒徑에 의존하지 않는다는 실험결과를 얻고 있다. 二次核發生에 대하여 Margolis et al¹²⁾(1971)은 “氷結晶의 衝突頻度에 비례한다”고 報告하고 있다.

本 研究는 凍結濃縮의 基礎現象을 解明하여 이를 바탕으로 凍結濃縮의 最適操作條件을 결정하여 새로운 凍結濃縮法을 開發한다는 命題下에 첫째, 操作上 必要한 氷點, 粘度等的의 基礎物性과 濃縮濃度와의 關係에 대하여 측정하고 둘째, 氷結晶生成速度에 대한 操作條件의 영향을 조사하여 얻은 결과에 대한 理論的 檢討를 行함을 目的으로 한다.

材料 및 方法

1. 試驗溶液의 調製

韓國人蔘煙草研究所에서 購入한 잎담배를 5倍 重量의 70°C 물이 든 비이커에 넣어 70°C의 恒溫槽에 30分間 放置後, 濾過하여 抽出液과 잔사를 分離하고 미세한 잔사를 分離하기 위해 3,000rpm으로 20分間 遠心分離하여 澄清액을 추출원액으로 하였다. 필요에 따라서 추출원액을 다음과 같이 凍結濃縮하여 濃縮液을 얻었다. 즉, 추출원액을 테프론製 비이커에 넣고, 스테레스 단선 교반기를 비이커의 벽면과 밀면을 굽듯이 회전하여 교반하면서 冷却하였다. 氷結晶이 석출하여 슬러리상으로 된후, 이것을 冷却用 자켓이 붙은 吸入濾過칼럼으로 濃縮液과 氷結晶을 分離하였다.

2. 實驗方法

2-1. 固形分 濃度의 測定

110°C, 60分間 加熱乾燥를 하고, 減量을 水分量으로 殘量을 固形分量으로 하였다. 또한 加熱乾燥法으로는 揮發性 性分の 손실이 우려되어 凍結乾燥法도 병행하였으나 兩側의 차는 거의 없었다.

2-2. 氷點의 測定

試料溶液을 試驗管에 담고, 이것을 아크릴제 二重管에 넣어 $-10 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 의 低溫恒溫槽에 浸漬하고, 시험관의 表面을 스테레스 단선 교반기로 끊임이 교반하면서 천천히 冷却시켰다. 熱電對를 사용하여 試料溶液溫度의 經時變化를 기록하고, 氷結晶 析出前의 溫度變化와 析出後의 溫度變化와의 差로 부터 氷點을 구했다. Beckmann法에 의한 氷點測定の 例를 Fig. 1에 실었다.

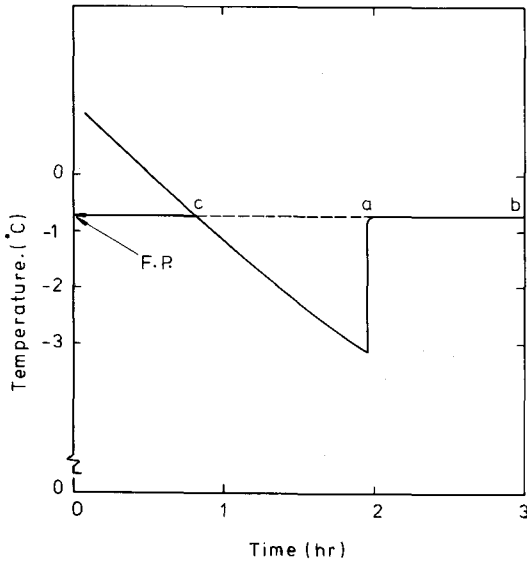


Fig. 1. Determination of freezing point by Beckmann method.

2-3. 粘度의 測定

低溫 恒溫槽中에서 카는 펜스케형 粘度計를 이용하여 動粘度를 구하고, 이 값에 比重計로 測定한 密度를 곱하여 粘度를 구했다.

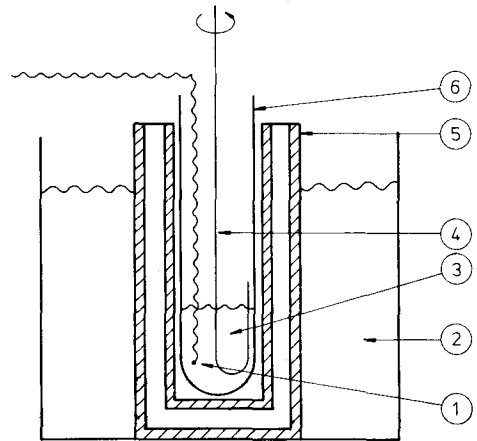
2-4. 氷結晶의 形狀

低溫室에 設置한 氷結晶測定裝置의 攪拌晶析槽가 定常狀態에 도달했을때 氷結晶懸濁液을 조금씩 採取하여 光學顯微鏡(日光字社製)을 써 寫眞撮影하였다. 이때 攪拌槽內의 氷結晶懸濁液의 溫度는 熱電對(白金-콘스탄탄)와 μV 計를 써 $1/100^{\circ}\text{C}$ 의 精度로 測定하였다. 氷結晶 測定裝置의 개요는 다음에 계속되는 續報에 나타냈다.

3. 氷點測定裝置

氷點을 測定하기 위한 裝置로서 두께 3m/m의 아

크릴을 사용 內徑 14φ, 外徑 35φ, 높이 150mm의 二重圓筒을 製作하여 에틸렌글리콜을 2次冷媒로한 低溫槽(設定溫度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 制御)에 設置하였다. 또한 아크릴 二重圓筒안에는 直徑 0.2φ의 銅-콘스탄탄 熱電對를 內裝한 直徑 10φ의 파이렉스製의 試驗管을 設置하였으며 直徑 1.5φ의 스테레스 鋼棒을 써 그림과 같은 攪拌器를 만들어 부착했다. 이 裝置의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.



① Thermometer probe ② Low-temperature bath ③ Solution ④ Stirrer ⑤ Dual cylindrical cooling bath ⑥ Cooling tube

Fig. 2. Schematic diagram for determination of freezing point.

結果 및 考察

1. 氷點의 測定

황엽중, 바레-종 및 갈엽중의 抽出原液과 濃縮液의 氷點을 測定한 結果를 Fig. 3에 표시했다. Fig. 3

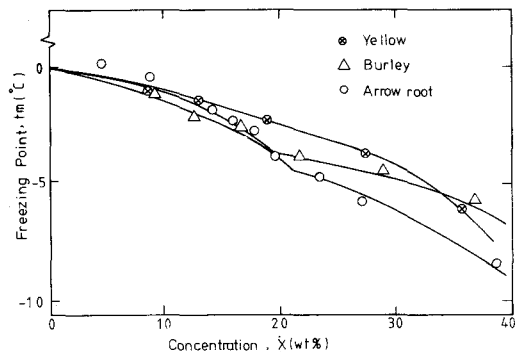


Fig. 3. Effect of concentration on freezing point of aqueous solutions of tobacco extract.

에서 보는 바와 같이 氷點과 濃度와의 關係는 황색
 중에 대하여는 유연한 곡선을 나타내고 氷點을
 $t_m(^{\circ}C)$, 濃度を $X(wt\%)$ 라 할때

$$t_m = - \frac{18.6X}{170 - \frac{X}{100} \{m + (2-1)18\}} \quad (1)$$

로 나타낼 수 있다. 그러나 바레-중과 갈엽종의 시
 료에 대해서는 그림에서 보는 바와 같이 變曲點을
 나타내었다.

理想溶液에서는 凝固點降下가 近似的으로 溶質의
 물분자에 비례한다는 것이 熱力學的으로 유도된다.
 따라서 水溶液을 理想溶液으로 취급할 경우 그 水溶
 液의 氷點 t_m 은 溶質의 物분자에 비례하기 때문에
 濃度を $X(wt\%)$ 로 나타낼때의 氷點은 式(2)와 같이

$$t_m = - \frac{18.6X}{m - \frac{X}{100}(m-18)} \quad (2)$$

나타난다. (m 은 溶質의 分子量)

實在溶液에서는 濃도가 높을수록 式(2)를 이용한
 계산치와 실측치의 오차는 커져간다. 그 이유로 溶
 質과 物분자간의 水和 때문에 溶質 1몰에 대해 物
 분자 n 몰이 溶媒로서 역할을 하지 못하므로 式(2)
 는 다음과 같이 수정되어야 한다.

$$t_m = - \frac{18.6X}{m - \frac{X}{100} \{m + (n-1)18\}} \quad (3)$$

式(3)의 타당여부를 사탕용액에 대한 Young and
 Jones⁴⁾(1949)의 測定値와 式(1)을 이용한 計算値는
 濃度 10~60%(wt) 범위내에서 兩者는 잘 일치했다.

바레중과 갈엽종 抽出液의 氷點降下曲線에 變曲點
 이 나타나고, 濃度 20% 이상에서는 氷點降下度가 예
 상했던 것보다 작게 나타났다는 것은 低分子量 物質
 의 不溶化가 일어났음을 시사하는 것으로 생각되어
 진다. 즉, 어떤 物質에 대하여 共晶點에 달한 것으
 로 생각되어 진다. 多成分系의 凍結濃縮의 基礎的인
 사항으로서 低溫領域에 있어서 대상용액의 “溶質의
 거동”을 자세하게 研究해야 할 필요가 있다.

2. 粘度의 測定

황색종 잎담배의 抽出液에 대하여 粘度 $\mu(c.p)$ 는
 물 1,000 g 중에 존재하는 固形分量을 w_g 라 할 경우,
 $0^{\circ}C$ 에서 Fig. 4에 나타내는 바와 같이 半對數 그림
 표상에서 직선關係를 나타내어 다음과 같은 實驗式
 이 얻어졌다. (但, 濃度는 重量 %로 표시했다).

$$\log_{10} \mu = 2.11 \frac{X}{100-X} + 0.303 \quad (4)$$

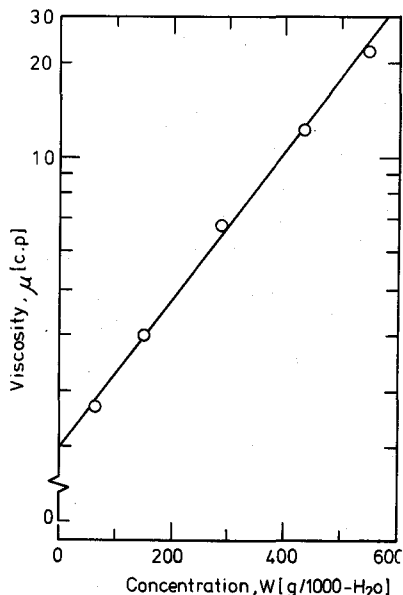


Fig. 4. Effect of concentration on viscosity of aqueous solution of tobacco extract.

또한, 粘度와 溫度 $T(K)$ 의 關係는 Fig. 5와 같이
 粘度의 對數와 絕對溫度의 逆數가 直線關係를 나타
 내었다. $-5.5^{\circ}C \sim 5^{\circ}C$ 의 사이에서 實驗式은

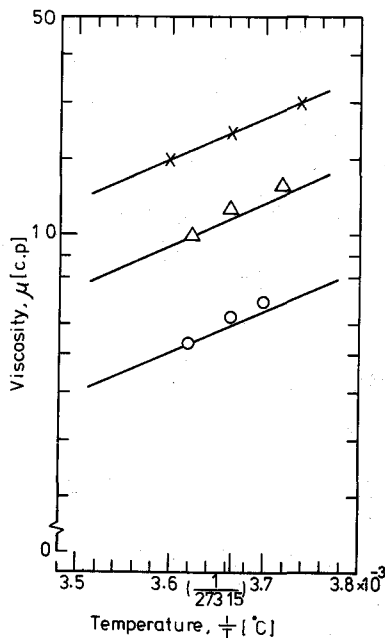


Fig. 5. Effect of temperature on viscosity of aqueous solution of tobacco extract.

$$\log_{10} \mu = \frac{1585}{T} + C \quad (5)$$

式(5)은 精度와 溫度의 一般적 關係를 나타내는 Andrade의 式

$$\mu = ae^{b/T} \quad (6)$$

과 같은 형이다. 式(5)중의 C는 濃度에 의존하는 항으로 式(4)의 값과 式(5)의 값은 같은 試料를 같은 溫度에서 測定하면 같은 값이 되므로 式(4)와 式(5)을 합하면 다음의 식이 얻어진다.

$$\log_{10} \mu = \frac{1585}{T} + 2.11 \frac{X}{100-X} - 5.50 \quad (7)$$

3. 氷結晶의 形狀

氷結晶은 六方晶系에 속하기 때문에 同一 平面에 있는 3개의 軸과 이 平面에 垂直인 1개의 軸으로 방향이 나타난다. 前者를 a軸, 후자를 c軸이라 한다. 本 實驗에서 얻어진 氷結晶의 形狀은 試料溶液의 濃度에 따라 현저하게 다른 結果가 얻어졌다.

寫眞 (I)에서 보는 바와 같이 純水中에서 生成된 氷結晶은 표면이 매끈한 板狀으로 두께는 a軸 方向徑의 30% 정도였다.

寫眞 (II)에서 보는 바와 같이 8% 試料溶液에서 生成된 氷結晶은 純水中에서 生成된 氷結晶에 비해 훨씬 복잡했다. 또한 눈의 結晶構造와 같은 정 6각형의 골격을 한 것도 생성되었다. 같은 濃度에서 生成된 것이라 해도 過冷度가 다르면 形狀은 다르게 나타났다. 寫眞 (II)에서 보는 바와 같이 過冷度가 큰 溶液에서 生成된 氷結晶은 樹枝狀結晶에 가까운 경향을 나타내었다. 두께는 중앙부가 평탄하지만 외주부가 톱니바퀴모양을 한 것이 a軸 方向徑의 20% 정도, 樹枝狀의 것이 10% 정도였다.

寫眞 (III)에서 보여주는 바와 같이 19% 濃度の 試料에서 生成된 氷結晶은 분명히 正六角形의 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 樹枝狀의 것의 두께는 a軸 方向徑의 12% 정도였다.

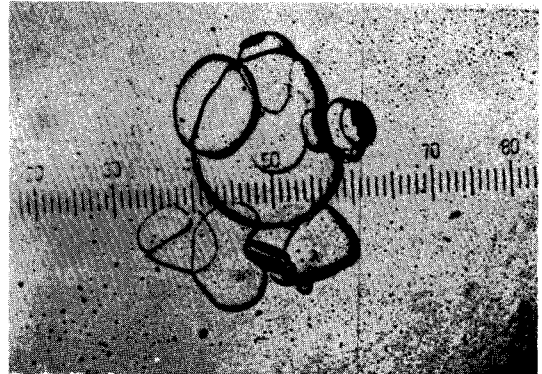
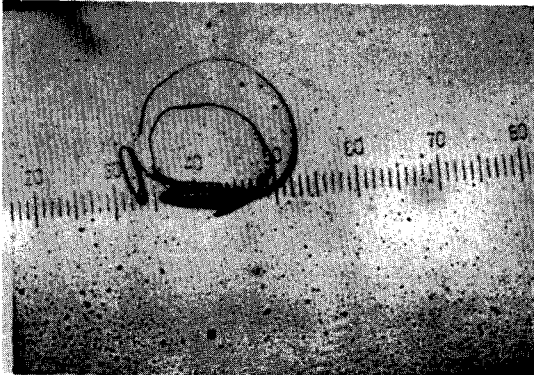


Photo (I). The shape of ice crystal made from water is glassy and a plate type. The thickness of the ice crystal is about 30% of the radius in axis A direction.

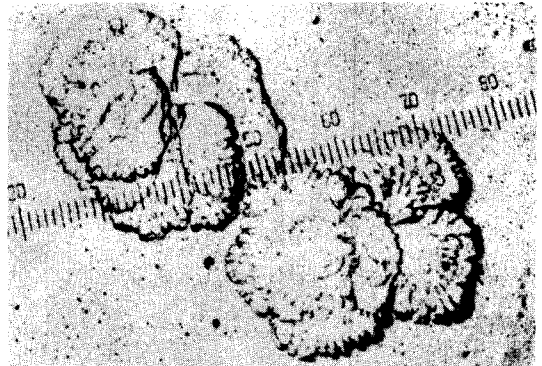
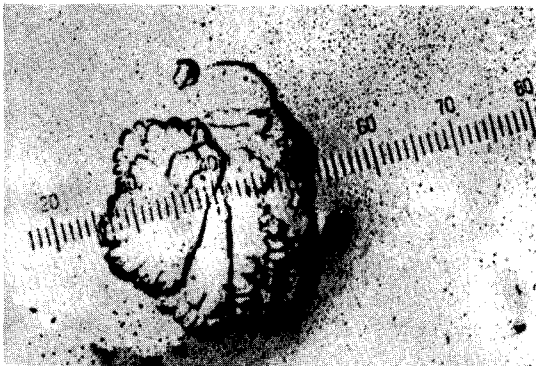


Photo (II). The surface of ice crystal made from 8% of solution is coarse and the shape of it is a toothed wheel type. The thickness of the ice crystal is about 20% of the radius in axis A direction.

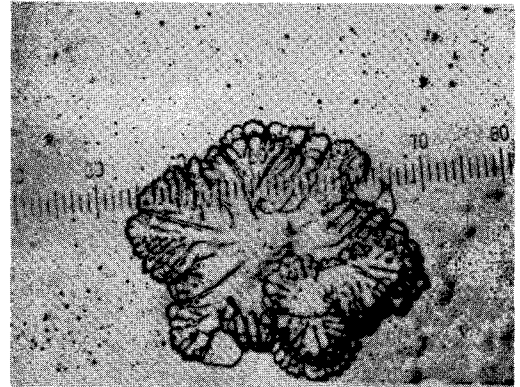
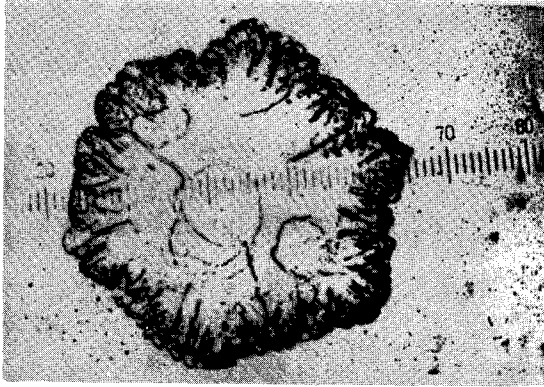


Photo (III). The shape of ice crystal made from 19% of solution is a hexagonal type. The thickness of the ice crystal is about 12% of the radius in axis A direction.

물에서 생성된 氷結晶은 두껍고 표면이 매끈한 반면, 잎담배 抽出液에서 생성된 氷結晶은 표면이 매우 복잡하다는 점이 큰 차이점이다. 이러한 이유는 여러가지 생각할 수 있으나 잎담배 抽出液의 경우, 溶質의 存在로 氷結晶의 자유로운 成長이 妨해를 받아 水分子의 結晶化 速度가 감소하거나, 또는 氷結晶 표면을 마이크로 하게 생각하면 溶質의 濃도가 均一하지 않기 때문에 이런 현상이 일어난다고 생각 될 수 있다.

要 約

本 研究에서는 3種의 잎담배 抽出液을 試料로 하여 凍結濃縮에 관한 基礎實驗으로서 試料溶液의 濃도와 氷點과의 關係, 粘度와 濃도와 溫度와의 關係 및 氷結晶의 形狀을 測定한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 氷點 $t_m(^{\circ}\text{C})$ 과 濃度 $X(\text{wt}\%)$ 와의 關係式은 아래와 같다.

$$t_m = - \frac{18.6X}{170 - \frac{X}{100}(170+18)}$$

2. 粘度 $\mu(\text{c}\cdot\text{p})$ 와 溫度 $T(\text{K})$ 와 濃度 $X(\text{wt}\%)$ 의 關係는 아래식과 같다.

$$\log_{10}\mu = \frac{1585}{T} + 2.11 \times \frac{X}{100-X} - 5.50$$

3. 高濃度の 溶液에서 얇은 樹枝狀形의 氷結晶, 低濃度溶液에서 두꺼운 板狀形의 氷結晶이 生成되었다.

謝 辭

本 研究는 1982.9~1983.10(1年) 期間의 韓國科學 財團의 一般研究支援資金에 의해 이루어진 것이다. 紙面을 빌어 謝意를 표하는 바입니다.

文 獻

- 1) 加藤舜郎: 食品冷凍の理論と應用, (丸林堂, 東京), 940 (1976)
- 2) Thijssen, H. A. C.: In "Advanced in Preconcentration and Dehydration of Foods", Academic Press, London, 150 (1974)
- 3) Muller J. G.: *Food Technology*, **21**, 49 (1967)
- 4) Young F. E., Jones F. T. *J. Phys. & Coll. Chem.*, **53**, 1344 (1949)
- 5) Young F. E.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 616 (1957)
- 6) Chandrasekaran S.K. and King C. J.: *J. Food Sci.*, **36**, 699 (1971)
- 7) Omarn A. M. and King C. J.: *AIChE J.*, **20**, 795 (1974)
- 8) Stocking J. H., and King C. J.: *AIChE J.*, **22**, 131 (1976)
- 9) Huige N. T. T., Senden M.M.G., Thijssen H. A. C.: *Kristall und Technik*, **8**, 785 (1973)
- 10) Kawasaki, J. and Bano, T.: *Bull. Ind. Lab. of Tokyo*, **54**, 233 (1959)
- 11) Kawasaki, J. and Bano, T.: *Bull. Ind. Lab. of Tokyo*, **54**, 233 (1959)
- 12) Margolis G., Sherwood T. K., Brian P. L. T. and Sarofim A.F.: *I&EC. Fundam.*, **15**, 439 (1971)
- 13) Sherwood T. K., Pigford R. L., and Wilke C.R.: In "Mass Transfer", McGraw-Hill, N. Y., 223 (1975)