

빙점이하에서 과일쥬스의 밀도측정방법 및 예측모델

裴東鎬·崔容熙

慶北大學校 農科大學 食品工學科

Density Measurement Technique and Prediction Model of Fruit Juices under Freezing Point

Bae, Dong Ho · Choi, Yong Hee

Dept. of Food Science and Technology, Coll. of Agric., Kyungpook Natl. Univ.

Summary

This study was conducted to predict the density changes according to concentration and temperature changes under freezing point.

This information is needed for the design of freezing equipment and for the efficient utilization of refrigerating system.

Orange juice, Apple juice, Grape juice and Sucrose solution were used for the measurement of density in this study at the temperature range from -5°C to -40°C and at the concentration range from 10 to 40%.

The unfrozen water fraction of samples was determined by Heldman's method.

The density values were determined by measuring the weight of a frozen solution at each temperature with a known volume.

Solutions were placed in the thick-walled aluminum tubes. When the solution was frozen, the excess ice was removed with a razor until the surface of the ice was flush with the top of the aluminum tube. The tube and ice were weighted immediately. Knowing the volume, tare weight, and final weight, the density could be determined. With this procedure, the data of density and unfrozen water fraction for fruit juices and sucrose solution were collected. The density prediction models of fruit juices and sucrose solution under freezing point were established by the optimization computer program with measured experimental data.

서론

최근, 소비자의 기호 및 냉동식품산업의 발전에 따라 빙과류의 생산 및 그 수요가 증가하는 추세에 있으며, 천연과즙이 함유된 빙과류 식품의 종류 또한 다양해지고 있다. 그리고, 식생활습관의 서구화에 따른 과일쥬스의 수요도 증가일로에 있으나, 아직 제품개발면에 있어서는 다소 부진한 감이 있다. 이미, 구미에서는 Frozen Concentrated Orange Juice의 수요량이 Single

Strength Orange Juice의 수요량을 능가하였다고 한다.¹⁾

이와 같이 동결식품의 제조 및 운송이 점차 대량화됨에 따라 식품동결에 관한 더 많은 연구가 필요하게 되었다.

이에, 동결기구의 설계 및 동결에너지의 효율적인 운용을 목적으로 하는 식품동결시의 열특성과 동결특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 현재까지 보고된 데이터와 예측모델은 제한된 농도와 온도범위에서 특정한 식품에

대하여 측정되어 졌다. 특히, 빙점이하에서 식품의 밀도를 측정하여 보고된 논문은 거의 없는 실정이다.

일찌기, Riedel^{2,3,4)}은 식품중의 물이 동결점이하의 여러 온도에서 동결되는 현상을 빙결점이 형성됨에 따라 비동결부위의 동결점이 연속적으로 강하하기 때문이라고 설명하였다. 그리고, Riedel^{5,6)}은 Calorimetry를 이용하여 여러 가지 식품에 대한 동결온도범위에서의 Enthalpy Temperature Data를 제공함으로써 비동결수의 배분율을 나타내는 도표의 제작에 기초가 되었으며, Heldman⁷⁾은 Moore의 동결점예측모델과 Riedel의 데이터를 이용하여 Unfrozen water fraction과 온도와의 관계식을 수립하여 보고하였다.

또한, Short⁸⁾는 Calorimetry를 사용하여 동결상태의 Sucrose Solution의 비열을 측정하여 Sucrose Solution의 농도가 증가함에 따라 비열도 증가하는 현상을 설명하였다. Keppeler⁹⁾는 동결된 당분용액에서의 비열과 열확산도를 보고한 바 있고, 혼합용액에서 각 용액성분의 비열과 회기식을 이용하여 혼합용액의 비열예측이 가능함을 발견하였다. 그리고, Keppeler¹⁰⁾은 $-4 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 2~35% 농도의 Sucrose solution의 열확산도, 열용량 및 열전도도를 측정하였으며, 위와 같은 온도 및 농도범위에서 동결상태의 Sucrose solution의 밀도를 측정하여 보고하였다.

상온에서의 유체 및 고체성분의 밀도측정방법은 널리 알려져 있으나, 빙점이하의 온도에서는 유체를 담고 있는 용기 물질의 열변성과 유체 물질의 동결팽창에 따른 용기의 용적변화가 예상되므로, 밀도측정에 대한 표준방법이 아직 문헌상에 정립되어 있지 않은 형편이다. 따라서, 본 연구에서는 과일쥬스에 대하여 빙점이하에서 온도변화에 따른 용적변화가 거의 없는 물질로 된 용기를 사용하여 온도와 농도의 변화가 밀도에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.

아울러, 측정된 데이터로부터 SPSS와 Optimization Computer Program등을 이용하여 최소의 오차한계내에서 빙점이하에서의 과일쥬스의 밀도를 예측할 수 있는 모델을 수립하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서는 가장 보편화된 과일쥬스라고 생각되는 Orange, Apple, Grape Juice와 대부분의 방과류 및 과일쥬스의 주 성분이 당분이라는 점¹¹⁾에 착안하여 Sucrose Solution을 시료로 사용하였다.

Orange Juice는 시판되고 있는 무가당 Orange Juice를 구입하여 사용하였으며, Apple Juice는 시판되고 있는 Fuji종의 사과를 구입하여 金¹²⁾의 방법에 따라 세척, 마쇄, 짜기, 청징, 여과의 공정을 거쳐 제조하였다. Grape Juice는 시판되고 있는 크렌벨종의 포도를 구입하여 역시 金¹²⁾의 방법에 준하여 세척, 포도알 분리, 가열, 짜기, 주석 제거, 여과의 공정을 거쳐 제조하였다.

각 과일쥬스는 동결건조기(Super Modulyo Freeze Dryer, Edwards Co.)를 사용하여 분말화하였으며, Sucrose는 실험용 Sucrose를 직접 사용하였다.

상법에 따라 제조된 과일쥬스분말 및 Sucrose에 각각 일정량의 증류수를 가하여 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40% 농도(g/ml)의 Orange Juice, Apple Juice, Grape Juice, 및 Sucrose Solution을 제조하였다.

2. 측정용기

본 실험에 사용된 용기는 냉각열 및 용액의 동결팽창에 대한 안전도와 열전도도를 고려하여 그 재질을 Aluminum으로 하였으며, 실험의 정밀도를 높이기 위하여 그 모양을 비교적 가늘고 길게 제작하였다. 즉, 직경 19mm, 길이 150mm인 원통형 aluminum bar에 길이 145mm, 폭 9mm의 홈을 파서 용기로 사용하였다.

3. 밀도측정방법

각 농도의 Orange Juice를 각각 7개의 Aluminum용기에 주입하고, 다른 하나의 용기에는 25%농도의 Orange Juice를 주입하여 Fig. 1에서와 같이 2가닥의 Thermo-couple를 용기의 중심부와 상단부에 고정시켜 온도측정용으로 사용하였다. 그 후, 각 농도의 Orange Juice가 든 7개의 용기와 온도측정용 용기를 냉동기에 넣어 Thermo-couple에 의해 감지되는 중심온도와 표면온

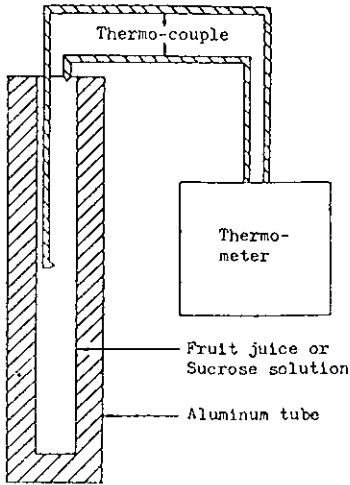


Fig. 1. Schematic diagram for the measurement of sample temperature.

도와의 평균온도가 -5°C 가 될 때까지 냉동시켰다. 이 때, 냉동기의 실내온도를 목적온도보다 $3^{\circ}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 정도 낮게 보정시킬 경우, 중심온도와 표면온도와의 차는 1°C 이내인 것으로 나타났다. 평균온도가 -5°C 에 도달하면 용기를 차례로 꺼내어 동결팽창에 의해 용기의 상단부위로 돌출된 Juice를 칼로 신속히 제거한 후, 무게를 측정하였다. 위와 같은 방법으로 각 농도의 Orange Juice를 각 용기에 주입하여 -40°C 에 도달할 때까지 5°C 의 간격으로 측정하였다.

각 시료의 밀도는 다음의 식을 이용하여 산출하였다.

$$\zeta = \frac{M_s - M_v}{V} \dots\dots (1)$$

where, M_s : Weight of vessel and solution
 M_v : Weight of vessel
 V : Volume of vessel

Apple Juice, Grape Juice 및 Sucrose Solution에 대해서도 Orange Juice의 밀도측정방법과 동일한 방법으로 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40%의 농도와 -5° , -10° , -15° , -20° , -25° , -30° , -35° , -40°C 의 온도에서 각각의 동결된 시료무게를 측정하여 밀도를 산출하였다.

4. 밀도예측모델

Riedel^{2,3)}은 빙점이하의 임의온도에서 식품중의 수분은 물과 얼음이 공존하는 상태가 된다고 보고하였으며, 물과 얼음의 밀도차이는 크기때문에, Unfrozen water fraction은 전체 밀도에 영향을 주게 된다. 이러한 이유로, 밀도예측모델의 산출시에 변수로 사용되는 농도와 온도 이외의, 또 하나의 변수로 채택하였다.

$$\frac{L \cdot M_a}{R} \left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_i} \right] = \ln \left[\frac{m_i/M_a}{m_i/M_a + m_b/M_b} \right] \dots (2)$$

where, L : Latent heat of fusion

M_a : Molecular weight of liquid

R : Gas constant

T_o : Freezing point of pure liquid

T_i : Pseudo-freezing point of solution

m_i : Mass fraction of water in solution

m_b : Mass fraction of product solute in solution

M_b : Effective molecular weight of product solute

Heldman의 Unfrozen water fraction 산출식과 각 과일쥬스의 동결점¹³⁾을 이용하여, Effective molecular weight를 산출하였으며, 이 값을 이용하여 각 과일쥬스 및 Sucrose Solution에 대하여 온도 및 농도에 따른 Unfrozen water fraction을 산출하였다.

측정된 밀도데이터와 산출된 Unfrozen water fraction, 온도 및 농도의 각 변수와의 상호관계를 SPSS의 SCATTERGRAM을 이용하여 분석하였다.

분석된 각 변수와 밀도와의 관계를 토대로 하여, 다시 각 시료의 밀도와 세 변수와의 관계를 SPSS의 REGRESSION과 Optimization Computer Program으로 분석하여 각 과일쥬스 및 Sucrose Solution의 밀도를 예측할 수 있는 Model을 수립하였으며, 각 Model에 대한 S.%.E.를 산출하였다.

결과 및 고찰

각 농도 및 온도에서 측정된 Orange Juice의 밀도값들을 Table 1에 나타내었다.

Apple Juice, Grape Juice, 및 Sucrose Solution

Table 1. Values of the density(g/l) for various orange juices of concentration 10 through 40 percent.

Temp.	Conc.	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
-5°C		967.4699	1008.4337	1034.9398	1057.4163	1105.1995	1138.1011	1170.2128
-10°C		962.6506	996.3855	1020.4819	1043.0622	1082.2249	1114.6732	1152.4823
-15°C		959.0361	987.3855	1009.6386	1034.6890	1068.9238	1099.8767	1127.6596
-20°C		957.8313	987.9518	1006.0241	1028.7081	1062.8779	1092.4784	1117.0213
-25°C		959.0361	984.3373	1004.8193	1027.5120	1061.6687	1088.7793	1111.1111
-30°C		957.8313	984.3373	1003.6145	1025.1196	1059.2503	1086.3132	1109.9291
35°C		959.0361	984.3373	1003.6145	1025.1196	1059.2503	1086.3132	1109.9291
-40°C		959.0361	985.5422	1004.8193	1026.3158	1059.2503	1086.3132	1109.9291

의 밀도는 Orange Juice의 밀도에 비해 다소 수치적인 차이는 있었으나, 전체적인 경향은 유사하였다.

1. 농도변화에 따른 밀도변화

농도변화에 따른 각 과일쥬스 및 Sucrose Solution의 밀도변화를 Fig. 2, 3, 4, 5에 나타내었다.

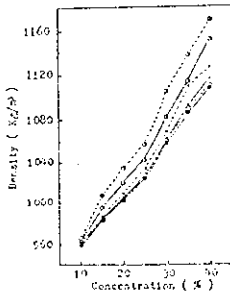


Fig. 2. Density versus concentration for frozen orange juices of noted temperatures.

- - - - ● -5°C, ● - - - ● -10°C,
- × - - - × -15°C, × - - - × -20°C,
- - - - ○ -25°C, ○ - - - ○ -30°C,
- - - - ● -35°C, ● - - - ● -40°C,

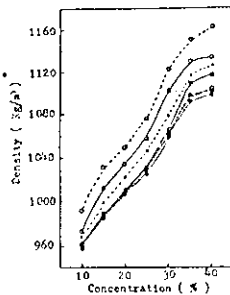


Fig. 3. Density versus concentration for frozen apple juices of noted temperatures.

- - - - ● -5°C, ● - - - ● -10°C,
- × - - - × -15°C, × - - - × -20°C,
- - - - ○ -25°C, ○ - - - ○ -30°C,
- - - - ● -35°C, ● - - - ● -40°C,

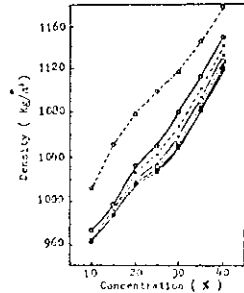


Fig. 4. Density versus concentration for frozen grape juices of noted temperatures.

- - - - ● -5°C, ● - - - ● -10°C,
- × - - - × -15°C, × - - - × -20°C,
- - - - ○ -25°C, ○ - - - ○ -30°C,
- - - - ● -35°C, ● - - - ● -40°C,

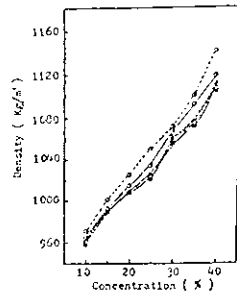


Fig. 5. Density versus concentration for frozen sucrose solutions of noted temperatures.

- - - - ● -5°C, ● - - - ● -10°C,
- × - - - × -15°C, × - - - × -20°C,
- - - - ○ -25°C, ○ - - - ○ -30°C,
- - - - ● -35°C, ● - - - ● -40°C,

각 과일쥬스 및 Sucrose Solution의 밀도는 온도에 대해서는 큰 영향을 받지않고, 농도가 증가함에 따라 대체로 일정하게 증가하였다.

이러한 농도변화에 대한 밀도의 변화를 SPSS의 SCATTERGRAM으로 분석한 결과, 각 과일

쥬스 및 Sucrose Solution에 있어서 모두 Exp. 함수의 회기식을 따르는 것으로 나타났다.

2. 온도변화에 따른 밀도변화

온도변화에 따른 각 과일쥬스 및 Sucrose Solution의 밀도변화를 Fig. 6, 7, 8, 9에 나타내었다.

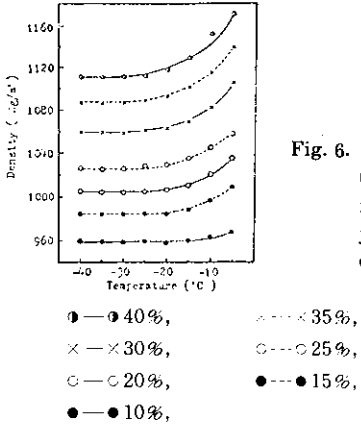


Fig. 6. Density versus temperature for frozen orange juices of noted concentrations.

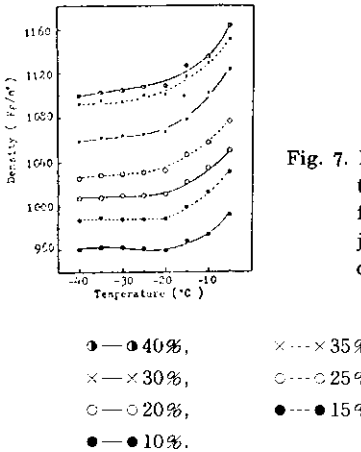


Fig. 7. Density versus temperature for frozen apple juices of noted concentrations.

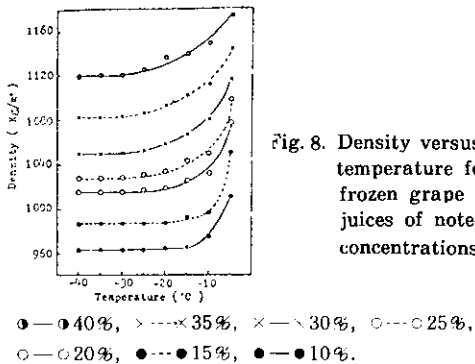


Fig. 8. Density versus temperature for frozen grape juices of noted concentrations.

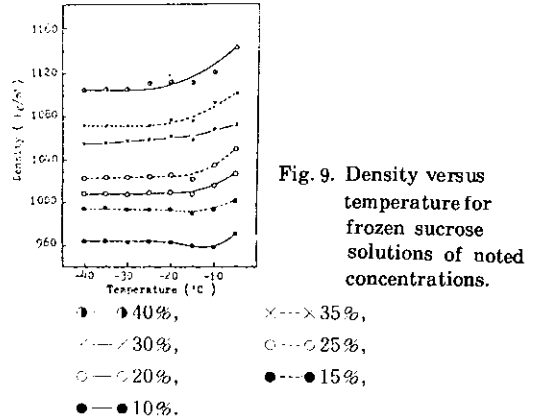


Fig. 9. Density versus temperature for frozen sucrose solutions of noted concentrations.

온도가 강하함에 따라 각 과일쥬스 및 Sucrose Solution의 밀도도 낮아졌으며, 특히 -20°C까지는 현저히 감소하다가 그 이후에는 비교적 일정한 값을 유지하는 경향을 나타내었다.

각 농도에 따른 밀도값들의 차이는 뚜렷하였으나, 각 농도별로 온도변화에 따른 밀도변화는 비슷한 추세를 보였다. Orange Juice, Apple Juice 및 Sucrose Solution에 있어서 농도가 낮아짐에 따라 온도변화에 따른 밀도변화는 현저히 감소하였다. 이러한 온도변화에 따른 밀도변화를 SPSS의 SCATTERGRAM으로 분석한 결과, 모두 Exp. 함수의 회기식을 따르는 것으로 나타났다.

3. Unfrozen Water Fraction의 변화에 따른 밀도변화

측정된 각 과일쥬스의 초기수분함량과 산출된 각 과일쥬스 및 Sucrose의 Effective molecular weight를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Water content and molecular weight of fruit juices and sucrose.

SOLUTION	WATER CONTENT	MOLECULAR WEIGHT
Orange Juice	89%	194.76
Apple Juice	87%	190.33
Grape Juice	84.12%	193.95
Sucrose	—	342.31

각 과일쥬스의 초기수분함량, Effective molecular weight 및 상술한 식(2)를 이용하여 각 온도와 농도에 따른 각 과일쥬스와 Sucrose Solution의 Unfrozen water fraction을 산출하였다. 그 중, Orange Juice의 Unfrozen water fraction을 Table 3에 나타내었다.

40%농도의 각 과일쥬스 및 35%농도의 Apple Juice와 Grape Juice는 -5°C 의 온도에서 Frozen water fraction이 0으로 산출되어 전혀 동결되지 않는 것으로 나타났으며, 실험결과 또한 이에 부합되었다.

Table 1과 Table 3으로써 Unfrozen water fraction의 변화에 따른 Orange Juice의 밀도변화를 살펴보면, Unfrozen water fraction이 감소함에 따라 밀도도 점차 감소하다가 Unfrozen water fraction 0.1이하에서는 평형을 이루게됨을 알 수 있다.

Table 3. Unfrozen water fractions of concentrated and frozen orange juices.

Conc. Temp.	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
-5°C	0.1826052	0.2739078	0.3652104	0.4565130	0.5478156	0.6391182	0.6000000
-10°C	0.0873054	0.1309581	0.1746108	0.2182635	0.2619162	0.3055689	0.3492216
-15°C	0.0555666	0.0833499	0.1111332	0.1389165	0.1666999	0.1948319	0.2222665
-20°C	0.0397193	0.0595789	0.0794386	0.0992982	0.1191579	0.1390175	0.1588772
-25°C	0.0302296	0.0453444	0.0604592	0.0755740	0.0906888	0.1058035	0.1209183
-30°C	0.0239196	0.0358794	0.0478392	0.0597990	0.0717588	0.0837186	0.0956784
-35°C	0.0194274	0.0291411	0.0388548	0.0485685	0.0582822	0.0679960	0.0777097
-40°C	0.0160722	0.0241082	0.0321443	0.0401804	0.0482165	0.0562526	0.0642886

Unfrozen water fraction과 밀도변화와의 관계를 SPSS의 SCATTERGRAM을 이용하여 분석한 결과 ln함수의 회기식을 따르는 것으로 나타났다.

SPSS의 SCATTERGRAM분석과 측정된 데이

타로부터, SPSS의 REGRESSION과 Optimization Computer Program을 이용하여 빙점이하에서 각종 과일쥬스 및 Sucrose Solution의 밀도를 예측할 수 있는 Model과 그 Model의 Standard% Error를 산출하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Density prediction model of fruit juices and sucrose solution under freezing poing.

SOLUTION	MODEL*	S. % E.(%)
Orange juice	$D = 358.4 \text{ Exp}(C) + 3.6 \text{ Exp}(T/100) + 20.8 \text{ Ln}(U) + 672.4$	4.32
Apple juice	$D = 271.3 \text{ Exp}(C) - 10.6 \text{ Exp}(T/100) + 40.1 \text{ Ln}(U) + 922.1$	4.86
Grape juice	$D = 258.7 \text{ Exp}(C) - 11.8 \text{ Exp}(T/100) + 44.5 \text{ Ln}(U) - 966.1$	5.98
Sucrose solution	$D = 311.4 \text{ Exp}(C) - 6.0 \text{ Exp}(T/100) + 18.5 \text{ Ln}(U) + 763.9$	3.48

* D=Density

C=Concentration

T=Temperature

U=Unfrozen water fraction

적 요

본 연구는 식품의 동결시 동결기구의 설계 및 동결에너지의 효율적인 운용등을 위하여 동결상태에서 과일쥬스의 농도 및 온도변화에 따른 밀

도변화를 예측하기 위하여 수행되었다.

10, 15, 20, 25, 30, 35, 40%농도의 Orange Juice, Apple Juice, Grape Juice 및 Sucrose Solution을 시료로 하여 온도강하에 의해 동결팽창되는 부위를 제거하므로써 거기에 따른 무게변화를

-5°C에서 -40°C까지의 온도범위에서 5°C 간격으로 각각 측정하여 밀도를 산출하였다.

그리고, Heldman⁷⁾의 식을 이용하여, 위의 농도와 온도범위에서 각 과일쥬스와 Sucrose Solution의 Unfrozen water fraction을 계산하였다.

실험을 통해 측정된 밀도데이터와 Unfrozen water fraction 데이터를 최적화 컴퓨터 프로그램을 이용하여 10%에서 40%까지의 농도범위와 -5°C에서 -40°C까지의 온도범위에서 Orange Juice, Apple Juice, Grape Juice 및 Sucrose Solution의 밀도를 예측할 수 있는 모델을 수립하였다.

인 용 문 헌

1. Choi, Y.H. : 1985, Food thermal property prediction as effected by temperature and composition, Ph. D. thesis in agricultural engineering, Purdue University
2. Heldman, D.R. : 1974, Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing using freezing point depression, TRANS. of the ASAE 17 : 63~66
3. Jeon, S. K. : 1986, Food Composition Table, Rural Development Administration and Rural Nutrition Institute 44~47
4. Keppeler, R. A. : 1962, Thermal properties of some frozen sugar solutions, Ph. D. thesis in agricultural engineering, Michigan State University
5. Keppeler, R.A., and Boose, J.R. : 1970, Thermal properties of frozen sucrose solution, TRANS. of the ASAE 13 : 335~339
6. 金載勳 : 1985, 食品加工學, 文連堂, 168~180.
7. Potter, N.N. : 1978, Food Science, AVI Publishing Co., INC., Westport Connecticut. 32~36, 565~569
8. Riedel, L. : 1949, Measurement of the thermal conductivity of sugar solutions, fruit juice and milk, Chemi-Ingénieur-technik 21 : 340~341(German)
9. Riedel, L. : 1949, Refractive index and freezing temperatures of fruit juices as a function of concentration, Lebensmittel 89 : 289~299 (German)
10. Riedel, L. : 1951, The refrigerating effect required to freeze fruits and vegetables, Refrigerating Engineering 59 : 670~673.
11. Riedel, L. : 1965, Calorimetric investigations of the melting of fats and oils, Fette. Seifen. Anstrichmittel 57(10) : 771~782.
12. Riedel, L. : 1957, Calorimetric investigations of the freezing of egg white and yolk, Kaltetechnik 9(11) : 342~345(German)
13. Short, B.E., Woodrich, W.R., and Bartlett, L. H. : 1942, Specific heats of foodstuffs, Refrigerating Engineering 44(6) : 385~388.