

식품 동결현상의 수학적 모델

공재열[†] · 김정한* · 김민용* · 김의웅**

부산수산대학교 생물공학과

*여수수산대학 냉동공학과

**한국식품개발연구원

Numerical Modeling for Freezing Phenomena in Food

Jai-Yul Kong[†], Jeong-Han Kim*, Min-Yong Kim* and Oui-Woung Kim**

Dept. of Biotechnology and Bioengineering, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

*Dept. of Refrigeration Engineering, Yosu National Fisheries College, Yosu 550-180, Korea

**Korean Food Research Institute, Kyungkido 462-420, Korea

Abstract

To analyze the freezing phenomena of foodstuffs, the numerical freezing model with 3 steps was established. When water and 2% agar gel were used as samples, Neumann's solution was well matched with experimental results by the numerical model. However, in the case of 20% gelatin gel and pork meat, Weiner's solution was better than Neumann's solution. This numerical freezing model was proved to be good model to describe the freezing phenomena with phase change in the point of versatility and precision.

Key words : numerical freezing model, freezing phenomena, phase change

서 론

식품의 수송·저장·제조·가공공정에 있어서 동결 조작은 대단히 중요한 공정으로 실제 식품의 동결과정 중의 식품내의 온도분포(temperature distribution), 동결시간(freezing time), 동결계면의 이동속도(moving speed of freezing front)를 정확히 예측하여 식품의 동결장치설계 및 최적조작조건의 설정과 공학적 제문제를 합리적으로 해결하기 위해서는 식품에 적용가능한 동결모델이 필요불가결하나, 기존의 모델들은 식품중의 물의 존재상태나 과냉각 등의 복잡한 현상을 동반하는 다성분 불균질계인 식품에 적용하기에는 부적합한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 기존 모델들이

취급하기 곤란했던 복잡한 동결현상에 적용가능한 보다 일반적인 모델을 제안하고, 기존의 Neumann 모델, Weiner 모델과 비교검토하여 그 유용성을 밝히는데 목적을 두었다.

이 론

Neumann 모델과 Weiner 모델

Weiner는 경우를 기술하는 모델이다¹⁾. 이 모델의 가장 간단한 $n=2$ 의 경우가 Neumann 모델이며, 다음으로 간단한 $n=3$ 의 경우, 제1상(氷)과 제2상과의 경계면 위치를 $X_1(t)$ 이라 하고 제2상과 제3상(水)과의 경계면 위치를 $X_2(t)$ 라고 하면 이들은 각각 다음과 같이 나타내어진다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

$$X_1(t) = 2\lambda_1\sqrt{\alpha_1 t} \tag{1}$$

$$X_2(t) = 2\lambda_2\sqrt{\alpha_2 t} \tag{2}$$

여기서 정수 λ_1, λ_2 는

$$\frac{(T_1 - T_0) \exp(-\lambda_1) - \frac{(T_2 - T_1)k_2\sqrt{\alpha_1} \exp(-\lambda_1\alpha_1/\alpha_2)}{(\text{erf}(\lambda_2) - \text{erf}(\lambda_1)\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})k_1\sqrt{\alpha_2}}}{\text{erf}(\lambda_1)} = \frac{L_1\lambda_1\pi}{c_1} \tag{3}$$

$$\frac{(T_2 - T_1) \exp(-\lambda_2) - \frac{(T_3 - T_2)k_3\sqrt{\alpha_2} \exp(-\lambda_2\alpha_2/\alpha_3)}{k_2\sqrt{\alpha_2} \text{erfc}(\lambda_2\sqrt{\alpha_2/\alpha_3})}}{\text{erf}(\lambda_2) - \text{erf}(\lambda_1\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})} = \frac{L_2\lambda_2\pi}{c_2} \tag{4}$$

로 나타내어지며 T_1, T_2 는 제1상에서 제2상으로, 그리고 제2상에서 제3상으로의 상전이온도이며, L_1, L_2 는 각각 상전이시간을 동반하는 잠열이다. 그리고 c_i, k_i 및 α_i 는 각각 제 i 상에 있어서의 비열, 열전도도 및 열확산율이다.

이때 제 i 상내의 온도분포 θ_i 는,

$$\theta_1 - T_0 = \frac{(T_1 - T_0) \text{erf}(x/2/\sqrt{\alpha_1 t})}{\text{erf}(\lambda_1)} \tag{5}$$

$$\theta_2 - T_0 = \frac{(T_2 - T_1) \text{erf}(x/2/\sqrt{\alpha_2 t}) + (T_1 - T_0) \text{erf}(\lambda_2)}{\left[\frac{\text{erf}(\lambda_2) - \text{erf}(\lambda_1\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})}{\text{erf}(\lambda_2) - \text{erf}(\lambda_1\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})} \right]} \tag{6}$$

$$\theta_3 - T_0 = (T_3 - T_0) - \frac{(T_3 - T_2) \text{erfc}(x/2/\sqrt{\alpha_3 t})}{\text{erfc}(\lambda_2\sqrt{\alpha_2/\alpha_3})} \tag{7}$$

에 의해 주어지며, T_0 는 초기온도이다.

3단계 동결모델(Numerical solution)의 제안

식품의 동결은 대부분이 전도전열에 의해 이루어지며 냉각면으로부터 식품계면으로의 일차원 전도전열 현상은 Fourier의 열전도방정식에 의해 나타낼 수 있다. 고상 및 저지상태의 액상에서의 온도분포는,

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla k \nabla T \tag{8}$$

여기서 T, t 는 각각 온도, 시간을 나타낸다.

한편 이러한 편미분방정식은 초기 및 계면조건이 일정한 제한된 시료에서만 해석해를 구할 수 있다. 따라서 유행현상의 시료에 적용가능하며, 복잡한 초기조건 및 시간경과와 함께 변동하는 경계조건 등에 제약없이

적용가능한 차분법에 의한 수치계산이 유력하다고 할 수 있다.

식(8)과 같은 Fourier의 열전도방정식은 열물성치, 즉 ρ, C_p, k 의 온도의존성을 고려하여,

$$u = \int_0^T k dT, \quad v = \int_0^T \rho C_p dT \tag{9}$$

으로 하면

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} \tag{10}$$

으로 되어 전진차분법^{2,3)}에 의해 다음과 같이 풀 수 있다.

$$\int_{T_n^r}^{T_{n+1}^r} \rho C_p dT = \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} \left[\int_{T_n^r}^{T_{n+1}^r} k dT + \int_{T_n^r}^{T_{n+1}^r} k dT \right] \tag{11}$$

여기서 잠열을 결보기 비열용량으로 가정하면 고상과 액상으로 되어 있는 온도장을 연속한 온도장으로 취급할 수 있다. 3단계동결모델은 상변화가 없는 단순한 냉각과정과 순간적으로 과냉각이 해소될 때에 동반하는 단열적 온도변화과정 및 통상의 상변화 전열을 (11)식과 같은 차분법을 이용하여 수치해석에 의해 계산을 행하는 방법이다.

재료 및 방법

시료

동결곡선 측정용 시료로는 대류를 방지하기 위해 0.1% 한천을 첨가한 물과, 3성분계 시료로서 2%, 5% 한천겔(agar gel), 20% 젤라틴 겔(gelatin gel) 및 다성분계 시료로서 돈육(ground pork)를 사용하였다.

한천 겔은 한천분말(林藥工業社, 日本)을 사용하여 2% 한천 수용액을 만든 다음 hot plate magnetic stirrer로써 90°C에서 약 40분 가열시켜 완전히 녹인후 실온에서 방치하여 50°C정도의 졸상(sol phase)이 된 것을 시료용기에 충전시킨 다음, 실온에서 겔화시켜 냉동고에서 필요한 온도로 제어한 것을 사용하였다.

젤라틴 겔은 젤라틴 분말(島久藥品, 日本)을 사용하여 젤라틴 수용액을 만든 다음 hot plate magnetic stirrer로써 65°C에서 약 35분 가열시켜 완전히 녹인후 한천 겔과 동일한 방법으로 하여 시료로 사용하였다.

또한 돈육은 햄과 돼피부위의 근육을 선별하여 정육점에서 구입하여 세절기로 세절한 후에 시료실에 충전하여서 냉동고에서 필요한 온도로 제어한 것을 사용하

였다.

돈육의 조성성분은 상법에 의하여 수분을 상압건조법으로 지방은 Soxhlet법⁴⁾으로 정량하였고, 단백질은 수분과 지방을 제외한 나머지 성분으로 환산하였으며, 그 결과 수분은 74.3%, 단백질은 19.5%였다.

실험장치와 방법

동결실험은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 아크릴 원통의 밑면에 동판을 부착한 측정 cell 내부에 시료를 충전하고 온도편차 ±0.1°C인 냉장고에서 24시간 방치하여 시료전체가 균일한 온도가 되도록 제어한 후 일정 온도의 항온조에 밑면의 전열판(동판)을 침지시켜 그때의 시료의 각부위에 설치된 동-콘스탄탄 열전대를 이용하여 시간에 따른 시료내부 온도변화를 데이터로그(Data logger, Model : 2200 B Fluke, 미국)에 의해 연속적으로 기록하였으며, 이를 이용한 동결곡선은 computer에 의한 수치계산 결과와 비교검토하였다.

또한, 수치계산에 필요한 각 시료의 열물성치는 Kong 등⁵⁻⁹⁾에 의한 측정치를 이용하였으며, 동결잠열은 DSC4 (Perkin Elmer Co., 영국)를 사용하여 측정하였다. 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

Neumann해 및 Weiner해의 적용성의 검토

단일성분인 물과, 이성분계인 한천 및 젤라틴, 다성분계 시료인 돈육을 사용하여 일차원만무한대 모델인 Neumann해와 체적변화를 고려한 Neumann해 및 Weiner해의 적용성을 검토하였다.

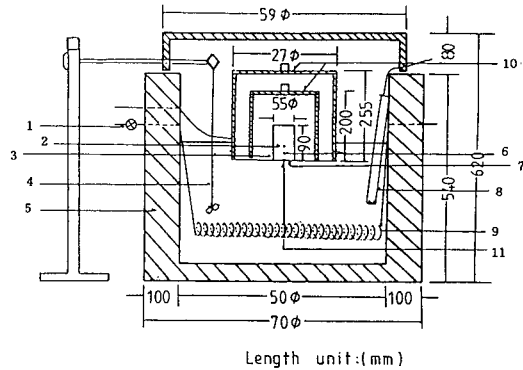


Fig. 1. Schematic diagram of cooling bath.
 1. Expansion valve 7. Copper cooling plate
 2. Sample 8. Heater
 3. Sample container 9. Refrigerant pipe
 4. Stirrer 10. Lid
 5. Insulating vessel 11. Thermocouple for temperature control
 6. Thermocouple

Neumann해의 적용성

Fig. 2는 물을 시료로 하고 초기온도(Ti) 5°C, 동결매체온도(Tc) -10°C 에서의 Neumann과 Weiner해를 실험치와 비교한 것으로서, 물의 경우 중간상을 고려한 모델인 Weiner해보다는 Neumann해에 비교적 잘 일치하였으며, 또한 Neumann해와 체적변화를 고려한 Neumann해는 거의 일치하여 동결에 의한 체적팽창(8.5%)은 온도분포에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한, Weiner해는 일반적인 최대빙결정생성대인 고·액의 중간상을 0°C에서 -5°C까지를 고려한 것으로서 Neumann해보다는 빠른 냉각속도를 나타내고 있는데, 이것은 중간상을 고려함으로써 결합수의 존재를 반영했기 때문인 것으로 사료된다.

또한, 초기에는 실측치와 계산치의 차이가 크지만

Table 1. Summary of the predicted thermal properties and the latent heat of experimental material used

Material		K (kcal / m · h · °C)	ρ (kg / m ³)	C _p (kcal / kg °C)	α (m ² / h)	L (kcal / kg)
Water	Frozen	1.950	918	0.488	4.44 × 10 ⁻³	80
	Unfrozen	0.476	1000	1.000	4.76 × 10 ⁻⁴	
2% Agar gel	Frozen	1.880	922	0.473	4.31 × 10 ⁻³	79
	Unfrozen	0.473	1003	0.986	4.78 × 10 ⁻⁴	
5% Agar gel	Unfrozen	—	1013	0.972	—	—
20% Gelatin gel	Frozen	1.260	980	0.444	2.89 × 10 ⁻³	51
	Unfrozen	0.432	1053	0.860	4.77 × 10 ⁻⁴	
Ground pork	Frozen	0.780	978	0.445	1.79 × 10 ⁻³	41
	Unfrozen	0.387	1043	0.833	4.45 × 10 ⁻⁴	

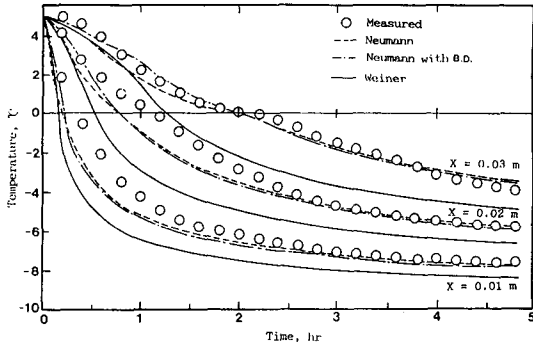


Fig. 2. Freezing curve of water measured and computed by Neumann's solution, Neumann's solution with bulk dilation and Weiner's solution ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$).

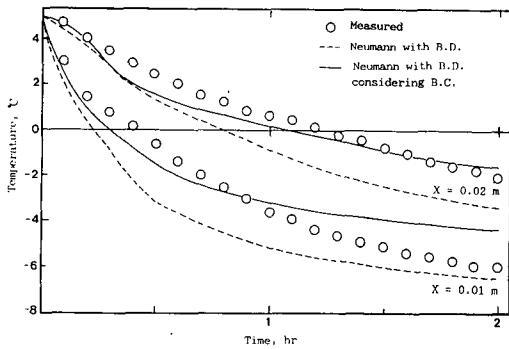


Fig. 3. Freezing curve of 2% agar gel measured and computed by Neumann's solution with bulk dilation and Neumann's solution with bulk dilation considering boundary condition ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$).

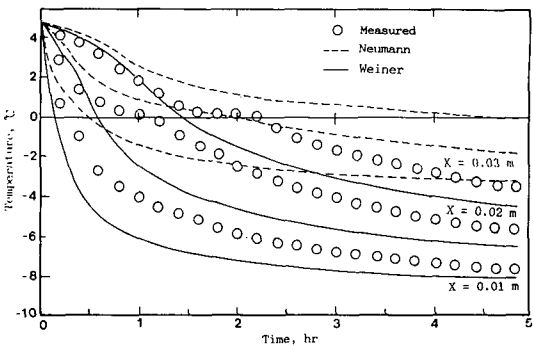


Fig. 4. Freezing curve of 20% gelatin gel measured and computed by Neumann's solution and Weiner's solution ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$).

시간이 경과할수록 근사하는 것은 경계조건의 영향으로 시료의 표면의 온도가 초기에는 정상상태에 달하지 못하기 때문이다. 이 경계조건의 영향을 파악하기 위해 초기온도 5°C , 동결매체온도 0°C 인 2% 찬천 겔에서 동결매체온도를 동결개시로부터 5시간까지의 평균

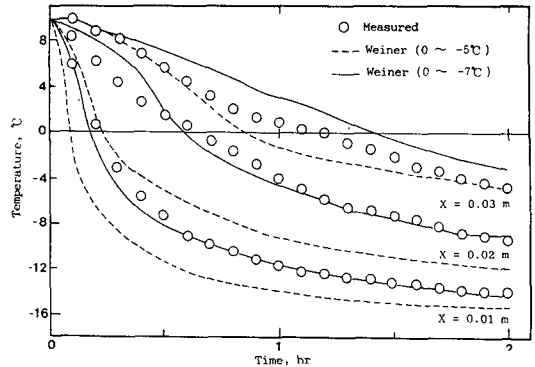


Fig. 5. Freezing curve of ground pork measured and computed by Weiner's solution in the melting range at $0^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ and $0^\circ\text{C} \sim -7^\circ\text{C}$ ($T_i = 10^\circ\text{C}$, $T_c = -20^\circ\text{C}$).

시료표면온도인 -7.2°C 를 취하여 실측치와 비교한 결과 Fig. 3과 같이 경계조건의 영향을 확인할 수 있었다.

Weiner해의 적용성

Neumann해를 확장하여 고상과 액상사이에 중간상 즉, 용해상을 고려한 Weiner해를 20% 젤라틴 겔에 적용한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 부동수로서의 결합수가 16%로 이의 존재를 무시할 수 없는 잠열분산형 시료인 20%젤라틴 겔의 경우 Neumann해보다는 Weiner해가 잘 적용됨을 알 수 있었다.

한편, Bevilacqua 등¹⁰⁾은 쇠고기의 최대빙결정생성대를 $-1^\circ\text{C} \sim -7^\circ\text{C}$ 로 설정하여 통과시간(t_z)에 따른 빙결정의 크기를 측정하였다. 통과시간이 23분 이상이면 세포밖에 빙결정이 생성되며, 빙결정의 크기

$$D = a + b \ln t_z$$

의 선형적인 관계를 나타낸다고 보고하였다.

여기서 a, b 는 상수이다.

따라서 본 연구에서도 최대빙결정생성대를 포함하고 있는 중간상의 영향을 고려하기 위하여 동육의 동결시 중간상을 $0^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 및 $0^\circ\text{C} \sim -7^\circ\text{C}$ 로 2가지를 고려하고, 초기온도를 10°C , 동결매체온도의 영향을 가능한 줄이기 위해 동결매체온도를 -20°C 로 하여 Weiner해에 적용시킨 결과 Fig. 5와 같이 다성분계인 동육의 경우 중간상이 $0^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 일때에 비해 $0^\circ\text{C} \sim -7^\circ\text{C}$ 의 경우가 실측에 더욱 양호한 적용성을 보였다.

이상의 결과로부터 Neumann해와 Weiner해의 적용성을 비교검토하여 보면, Table 2에서 볼 수 있듯이 잠열집중형 식품인 물의 경우에는 Neumann해가 평균오차 -2.9% 로 가장 잘 적용되었고, 결합수가 16%로 상

Table 2. Average temperature between experimentally measured and computed for water and 20% gelatin gel ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$)

X, m	Water						20% gelatin gel					
	Neumann		Neumann with B.D.		Weiner		Neumann		Neumann with B.D.		Weiner	
	ΔT^*	%**	ΔT^*	%**	ΔT^*	%**	ΔT^*	%**	ΔT^*	%**	ΔT^*	%**
0.01	-0.58	-3.9	-0.59	-3.9	-1.38	-9.2	+3.38	+22.5	+3.36	+22.4	-1.25	-8.3
0.02	-0.46	-3.1	-0.53	-3.5	-1.72	-11.5	+2.52	+16.8	+2.41	+16.1	-1.77	-11.8
0.03	-0.29	-1.9	-0.34	-2.3	-1.69	-11.3	+2.08	+13.9	-1.38	-12.2	-1.24	-8.3
Average	-0.04	-2.9	-0.49	-3.3	-1.60	-10.7	+2.66	+17.7	+2.53	+16.9	-1.42	-9.5

* $\Delta T = [\text{Computed} - \text{measured}] (^\circ\text{C})$

** % = $[\Delta T / (T_i - T_c)] \times 100 (\%)$

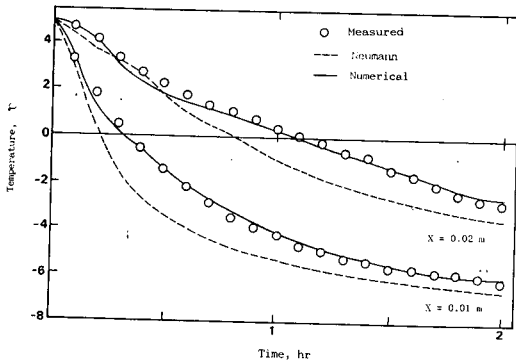


Fig. 6. Freezing curve of water measured and computed by Neumann's solution and numerical solution ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$).

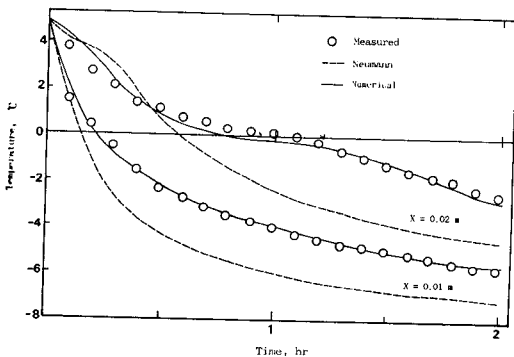


Fig. 7. Freezing curve of 20% gelatin gel measured and computed by Weiner's solution and numerical solution ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$).

대적으로 많은 잠열분산형 식품인 20% 젤라틴 겔에는 Weiner해가 9.5%로서 Neumann해의 17.7%, 16.9%보다 높은 적용성을 보였다.

따라서 초기 및 경계조건의 영향을 무시할 수 있다면 결합수의 영향을 무시할 수 있는 식품에는 Neumann해가, 결합수를 고려해야 할 식품에는 Weiner해가 잘 적용될 수 있으리라 사료된다.

Fig. 6, 7은 물 및 20% 젤라틴 겔에 경계조건을 고려한 3단계동결모델에 의한 수치계산(Numerical solution)을 적용시킨 결과로, Fig. 6, 7에서 볼 수 있듯이 해석해에 의한 -2.9%의 오차로 물에 가장 잘 적용되는 Neumann해보다도 높은 적용성을 보였고, 젤라틴 겔의 경우 중간상을 $0^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 로 고려할 때, 해석해에 의한 +9.5%로 적용성이 높은 Weiner해보다 더욱 양호한 적용성을 보였다.

따라서 3단계동결모델에 의한 수치해의 경우 잠열 분산형 및 집중형 식품에 모두 높은 정도로 적용될 수 있으며, 과냉각 및 복잡한 형상의 식품에도 적용할 수 있으리라 사료된다.

요 약

식품의 동결장치 설계 및 최적조작조건의 설정을 위해 필요한 식품중의 온도분포, 동결시간, 동결계면의 이동속도의 측정을 위하여 기존의 모델과 3단계동결 모델(3단계수치계산모델)을 식품에 적용한 결과는 대략 다음과 같다.

1. Neumann해와 체적변화를 고려한 Neumann해는 물의 경우 거의 일치하여 동결에 따른 체적팽창은 큰 영향이 없으며, 중간상을 고려한 Weiner해가 Neumann해보다 빠른 냉각속도를 나타내었다.

2. 체적팽창을 고려한 Neumann해를 물, 2% 한천

겔, 20% 젤라틴 겔, 돈육에 적용시킨 결과, 결합수의 영향을 무시할 수 있는 물과 2% 한천겔에 잘 적용되었다.

또한, 잠열분산형 모델인 Weiner해에는 결합수가 각각 16%, 23%로 그 값이 상대적으로 높은 젤라틴 20% 겔과 돈육에 잘 적용되었으며, 돈육의 경우 중간상은 0°C ~ -7°C 로 고려할 때 실측치와 잘 일치하였다.

3. 3단계동결모델을 이용한 수치해석해를 물과 20% 제라틴겔에 적용시킨 결과, Neumann해가 Weiner해보다 양호한 적용성을 보였다.

4. 이상과 같은 3단계동결모델에 의한 수치해는 수분의 존재상태 및 과냉각현상 등의 문제를 포함한 식품의 동결현상을 기술하기에 그 범용성과 정도가 높은 모델임이 판명되어 금후에 상기 연구를 바탕으로 초기 온도와 동결매체온도의 변화에 따른 빙결정의 크기 및 동결시간과 최대빙결정생성대 통과시간의 상관관계를 추정할 수 있다면 식품의 동결중 동결장치의 설계 및 최적조작조건의 설정이 가능하리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1989년 7월부터 1991년 6월까지 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 이루어진 결과의 일부로 지면을 통하여 심심한 감사를 드립니다.

문 헌

1. Weiner, J. H. : Transient heat conduction in multi-

- phase media. *British J. Appl. Phys.*, **6**, 361(1955)
2. 服部 賢, 片山功藏, 荒木 實, 高久田和夫, 山野耕一郎 : 凍結を伴う熱傳導の研究 - 第2報, 水溶液を含む系の凍結. *日本機械學會論文集(第2部)*, **44**, 617(1978)
3. 片山功藏, 服部 賢 : 凍結を伴う熱傳導の研究 - 第1報, ステワァニの問題の數値解析法, *日本機械學會論文集(第2部)*, **40**, 1404(1974)
4. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 13th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D. C.(1980)
5. Kong, J. Y., Miyawaki, O. and Yano, T. : Effective thermal diffusivities of some protein gels. *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1905(1980)
6. Kong, J. Y., Miyawaki, O. and Nakamura, K. : The "intrinsic" thermal conductivity of some wet proteins in relation to their hydrophobicity : Analysis on gels of eggalbumin, wheat gluten and milk casein. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 789(1981)
7. Kong, J. Y., Iibuchi, S., Miyawaki, O. and Yano, T. : Analysis and prediction of the effective thermal conductivities of meats. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1235(1981)
8. Kong, J. Y. : Thermophysical properties of the soybean curd and prediction of its thermal conductivity. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **15**, 211(1982)
9. Kong, J. Y. : On the effective thermal diffusivity of water, protein, fat food system. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **15**, 154(1982)
10. Bevilacqua, A., Zaritzky, N. E. and Calvelo, A. : Histological measurements of ice in frozen beef. *J. Food Technol.*, **14**, 237(1979)

(1991년 8월 19일 접수)