

식품의 동결중에 생성되는 빙결정에 미치는 동결조건의 영향

공재열[†] · 김정한* · 김민용* · 배승권**

부산수산대학교 생물공학과

*여수수산대학 냉동공학과

**동경대학 농예화학과

Effect of Freezing Conditions on the Formation of Ice Crystals in Food during Freezing Process

Jai-Yul Kong[†], Jeong-Han Kim*, Min-Yong Kim* and Sung-Kwon Bae**

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

**Dept. of Agricultural Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo 113, Japan

Abstract

The reaching time to the freezing point was to be fast in the order of 2% agar gel, 5% agar gel, 20% gelatin gel, pork, respectively. The freezing time and the passing time through the zone of the maximum ice crystal formation had linear relationship with the coolant temperature. The average diameter d_p of ice crystal in a soybean protein gel and the moving of freezing front were represented an inverse proportion, and the moving velocity of freezing front was shown as 3.4×10^{-6} cm²/sec from predicted theoretical formula. This value was very close to experimental results. The storage temperature did not give any influences for the growth of ice crystal in inside soybean protein gels during freezing conservation. The relationship between freezing condition and structure of freezing front was as follows : (moving velocity of freezing front) = (mass transfer rate of water at freezing point) \times (surface area of freezing front).

Key words : ice crystal formation, moving velocity, freezing condition

서 론

동결은 식품의 보존법으로서 가장 일반적인 방법 중의 하나이며, 동결건조, 동결농축, 동결분쇄조작 등의 기본이 되는 조작이기도 하다. 그러나 식품동결에서 필연적으로 수반하는 문제점은 동결의 주대상인 수분의 상변화에 의한 빙결정의 생성으로 이러한 빙결정의 형상, 크기뿐만 아니라 이들이 식품소재내에서 형성하는 빙결정 분산구조는 식품의 제품물성과 가공특성 등

에 크게 영향을 미친다는데 있다.

일반적으로 빙결정의 크기는 빙핵형성속도와 빙결정 성장속도에 의존하며 나아가서는 동결시의 동결조건에 의해 좌우된다.

Bevilacqua 등¹⁾은 동결우유의 조직내에 생성한 빙결정의 상태를 관찰한 후, 동결조건과의 관련에 대하여 Tiller 등에 의해 이성분 용융금속으로 부터 석출되는 결정의 정리에 이용한 방법을 적용시켜, (생성빙결정의 평균경) = (동결계면의 이동속도) \times (동결계면에서의 온도구배)의 역수에 비례한다는 결과를 얻었다.

또한, Bomben²⁾은 동결 사과와 과육 조직내에 생성

[†]To whom all correspondence should be addressed

하는 빙결정을 저온주사전자현미경(Cryo-SEM)으로 관찰한 결과 빙결정의 크기는 세포안이나 밖에 무관하게 냉각속도의 -0.5승에 비례한다는 결과를 얻었으며, 이러한 결과는 Rohatgi³⁴⁾에 의한 dendrite 성장형의 동결 이론과 일치한다고 보고하였다.

그러나 이상의 보고를 제외하면 식품동결의 경우, 동결조건이 생성빙결정에 미치는 영향에 관해 정량적으로 연구한 예는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 동결조건이 동결계면 이동속도에 미치는 영향을 조사하고, 식품동결현상을 수치해³⁵⁾로부터 얻어진 동결계면 이동속도와 그때에 생성된 빙결정의 크기를 수은포로시메타법과 사진촬영법에 의해 측정하여, 양자간의 관계를 비교검토하여 동결조건과 동결계면구조와의 관계를 이론적으로 해석하였다.

동결조건과 빙결정의 크기에 관한 예측모델

1차원 동결에 의해 생성되는 빙결정의 크기와 동결조건을 관련짓는 모델은 다음과 같은 간단한 차원해석에 의해 구할 수 있다. 동결계면 이동속도 u [cm/sec]로 상변화(동결)가 일어날 경우, 그때에 생성된 빙결정의 대표경을 d_p [cm], 빙결정의 크기가 d_p 까지 성장하는데 필요한 시간 t_i [sec], 시료중의 물의 확산계수를 D [cm²/sec]라고 하면,

$$t_i \sim d_p^2 / D \tag{1}$$

과 같이 차원임을 예상할 수 있으며, 한편으로 동결계면의 길이 d_p 를 통과하는데 필요한 시간 t_2 는,

$$t_2 \sim d_p / u \tag{2}$$

로 되어 t_1 과 t_2 는 동일 차원이 되므로

$$t_1 / t_2 \sim (d_p^2 / D) / (d_p / u) = u \cdot d_p / D \sim \text{constant} \tag{3}$$

같은 식이 유도되어진다. 즉 위식에 의해 빙결정의 평균경은 동결계면 이동속도에 반비례함을 예상할 수 있다.

사진촬영법과 수은포로시메타법에 의한 시료중의 생성빙결정의 측정

동결계면 이동속도와 생성빙결정과의 관계에 있어서 동결계면 이동속도는 앞에서 설명한 수치해에 의해 어느정도 예측이 가능하게 되었으므로, 여기서는 사진촬영법과 수은포로시메타법을 이용하여 시료 겔중의 생성빙결정의 크기를 측정하여 이의 측정법으로서의 적용성을 검토하였다.

수은포로시메타(Poresizer 9310, Micromeritics U.S.

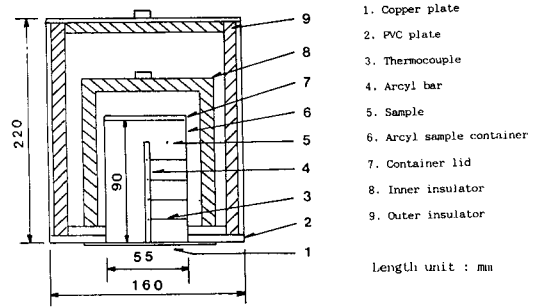


Fig. 1. Schematic diagram of main part of experimental installation.

A.)는 수은압입법의 원리를 바탕으로 시료의 세공경 분포나 그의 평균경을 측정하는 장치로, 외부에서 압력 P 를 가하여 시료의 세공의 형태를 원통상으로 하였을 때, 수은은 아래식에 의해 결정되는 r 의 반경을 갖는 세공내에 침입이 가능하다.

$$-2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 P \tag{4}$$

즉,

$$r = -2\gamma \cos \theta / P \tag{5}$$

γ : 수은의 표면장력 (dyne/cm)

θ : 수은과 고체와의 접촉각(deg)

(단, 수은포로시메타에 있어서, $\gamma = 484$ dyne/cm,

$\theta = 130^\circ$)

재료 및 방법

시료

2성분계 시료로서 2%, 5% 한천 겔(agar gel), 20% 젤라틴 겔(gelatin gel) 및 다성분계 시료로서의 돈육(ground pork)는 전보³⁾와 동일한 방법으로 준비하였으며, 대두 단백질 겔은 건조대두를 수중에 하룻밤 침지시켜 대두중량의 약 1.3배 양의 물을 흡수시킨 다음, 물을 가하여 가정용 믹서로 분쇄하여 두유를 만든다. 이 두유를 약 3 시간 가열하고 면포로 여과한 후 방치하여 70°C 가 될 때, CaCl₂의 농도가 두유중에서 0.01M이 되도록 CaCl₂를 가하고 5시간 정치시켜 응집시킨후 압착하여 수분을 제거하여 만들었다.

실험장치 및 방법

동결곡선 측정용의 시료용기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 시료실은 두께 5mm, 높이 90mm의 아크릴 원통을 사용하였으며, cooling plate는 두께 2mm, 직경

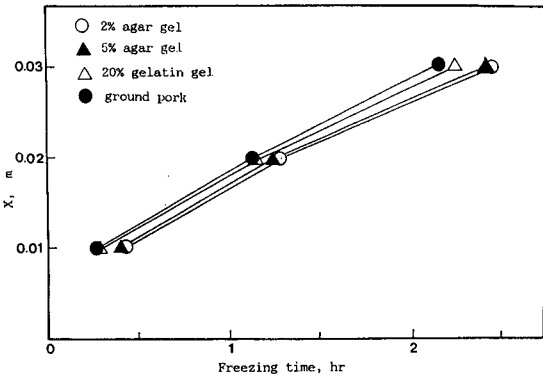


Fig. 2. Change of the moving distance of freezing front with freezing time in the foodstuffs ($T_i = 5^\circ\text{C}$, $T_c = -10^\circ\text{C}$).

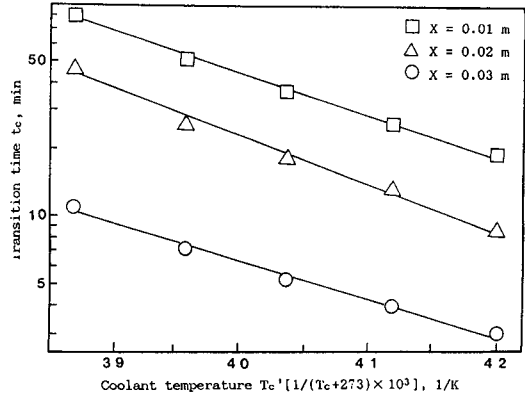


Fig. 4. Influence of coolant temperature on transition time of the zone of maximum ice crystal formation ($-1^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$) at each point in the ground fork ($T_i = 10^\circ\text{C}$).

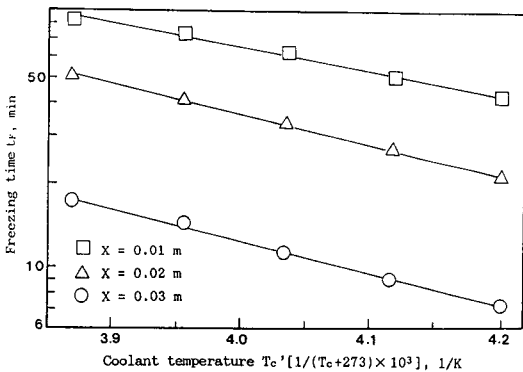


Fig. 3. Influence of coolant temperature on the moving velocity of freezing front in the ground fork ($T_i = 10^\circ\text{C}$).

92mm의 동판을 사용하였다.

동결실험은 시료를 시료실에 충전하고 일정온도의 냉장고 속에서 24시간 저장하여 시료 전체가 균일한 온도가 되도록 한 후 시료용기의 cooling plate(동판)만을 항온조의 냉매에 침지시켜 행하였다.

그때의 시료의 위치에 따른 온도의 시간에 따른 변화는 중앙의 아크릴봉에 10mm 간격으로 설치된 4개의 동-콘스탄탄 열전대에 의해 측정하여 수치계산에 의해 동결계면 이동속도를 구하였다.

또한 빙결정의 크기 측정을 위한 대두 단백질 겔 시료는 전술한 바와 같이 동결후, 빠른 시간내에 5% glutaric aldehyde 수용액(실온)중에서 해동시키며, 1~2일간 방치함으로써 단백질조직을 고정시켜, 빙결정이 남긴 흔적을 알아보기 쉽도록 하였다. 빙결정의 형상이 남아 있는 대두 단백질 시료는 일정 간격으로 수평절단한 후, 단면을 사진촬영하여 빙결정의 크기를

측정하였다.

결과 및 고찰

동결계면 이동속도 및 최대빙결정생성대의 통과 시간에 미치는 동결조건의 영향

Fig. 2는 초기온도 5°C , 동결매체온도 -10°C 에서 각 시료별 동결계면의 이동속도를 나타낸 것으로서, 동결에 요하는 시간은 2% 한천겔이 가장 큰 값을 나타내었고, 돈육이 가장 작은 값을 나타내어, 동결시간은 열용량이 작아질수록 빨라지는 경향을 나타내었다.

Figs. 3, 4는 초기온도를 10°C 로 일정하게 유지시키고, 동결매체의 온도를 -5°C 에서 -35°C 까지 5°C 간격으로 변화시켜 측정된 동결계면의 이동속도와 최대빙결정생성대($-1^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$) 통과시간을 나타낸 것으로서, 초기온도가 10°C 로 일정할 때 동결매체의 온도에 따른 동결시간(t_f)은

$$X = 0.01\text{m}, \log t_f = -2.69 T_c + 5.77 \quad (r = 0.99)$$

$$X = 0.02\text{m}, \log t_f = -2.66 T_c + 6.20 \quad (r = 0.99)$$

$$X = 0.03\text{m}, \log t_f = -1.98 T_c + 5.25 \quad (r = 0.98)$$

또한, 최대빙결정생성대 통과시간(t_z)은

$$X = 0.01\text{m}, \log t_z = -3.05 T_c + 4.59 \quad (r = 0.99)$$

$$X = 0.02\text{m}, \log t_z = -3.36 T_c + 4.59 \quad (r = 0.99)$$

$$X = 0.03\text{m}, \log t_z = -2.75 T_c + 6.83 \quad (r = 0.99)$$

로 선형적인 관계를 나타내었다. 식중의 X는 냉각표면으로부터의 거리, T_c 는 냉매온도, r은 상관도를 각각 나타내었다. Figs. 2, 3중의 T_i 는 시료의 초기온도를 나타낸다.

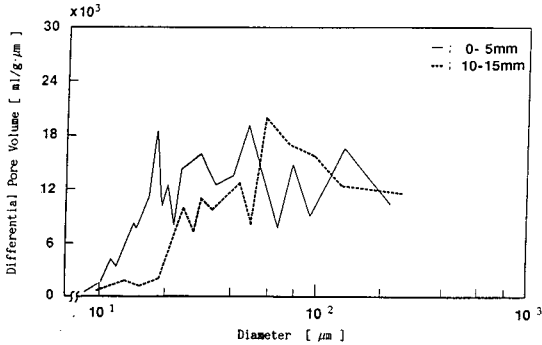


Fig. 5. Pore size distribution for the samples of agar gel taken at different positions after the freezing at -20°C .

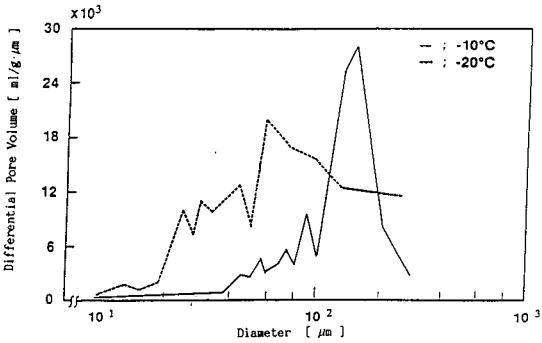


Fig. 6. Pore size distribution for the samples of agar gel frozen at different temperature. The sample was taken at 10mm from the cooling plate.

사진촬영법과 수은포로시메타법에 의한 시료중의 생성빙결정경의 측정

Fig. 5은 동결조의 냉매온도가 -20°C 일때, 한천겔의 다공질 시료절편에 대하여 수은포로시메타를 사용하여 세공분포를 측정된 결과로, 실선(—)은 전열판에서 5mm까지, 파선(---)은 10mm에서 15mm까지의 세공분포를 나타내고 있다. 어느쪽이든 대수정규분포에 근접한 분포를 나타내었고, 전열면에서의 거리가 멀어질수록 빙결정경의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.

또 Fig. 6은 전열판으로부터의 거리는 동일(10mm~15mm)하지만 냉매온도 조건이 서로 다른 2개의 시료에 관한 것으로, 실선(—)은 냉매온도가 -10°C , 파선(---)은 -20°C 를 나타내는 것이며, 냉매온도의 증가함에 따라 생성빙결정이 크기가 커지는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 동결계면 이동속도가 생성하는 빙결정의 크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 동결후 동결건조시킨 한천겔 시료의 수평단면을 5mm 간격으로 사진

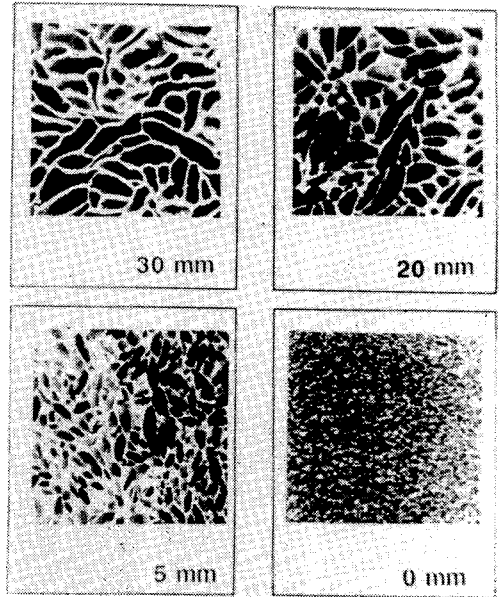


Fig. 7. Effect of moving velocity of freezing front on the shape of ice crystals formed in 3% agar gel frozen at -10°C .

촬영한 것으로 전열면에서 멀어질수록 빙결정이 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 또, 과냉각이 일어났다고 생각되는 밀면 부근에는 과냉각의 영향으로 매우 작은 세공구조가 형성되어지는 것을 잘 나타내 주고 있다.

생성빙결정의 평균경과 동결계면 이동속도와의 관계 및 저장기간의 영향

Fig. 8는 대두 단백질 겔중의 생성빙결정의 크기와 동결계면 이동속도와의 관계를 정량적으로 평가하기 위해 (3)식과 같은 관계에 의해 정리한 결과이다. d_p 는 사진촬영에 의해 그 크기를 구하였으며 그때의 u 는 수치계산에 의해 구하였다. 그 결과, 동결계면 이동속도가 느릴수록 빙결정의 평균경이 커지는 반비례관계를 나타내어 차원해석에 의해 얻어진 $u \cdot d_p / D$ constant의 이론식의 유효성을 입증해주고 있다. 뿐만아니라 그래프의 기울기로부터 얻어진 $u \cdot d_p$ 의 값이 $3.4 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로, 물(水)의 자기확산계수와 비슷한 값을 나타내고 있는 것은 주목할 만한 결과이며 이러한 결과는 동결계면의 이동과 아울러, 동결계면에서 빙결정이 성장해 가는 과정에서 물 또는 용질의 분자확산현상이 큰 역할을 해주고 있음을 시사해 준다.

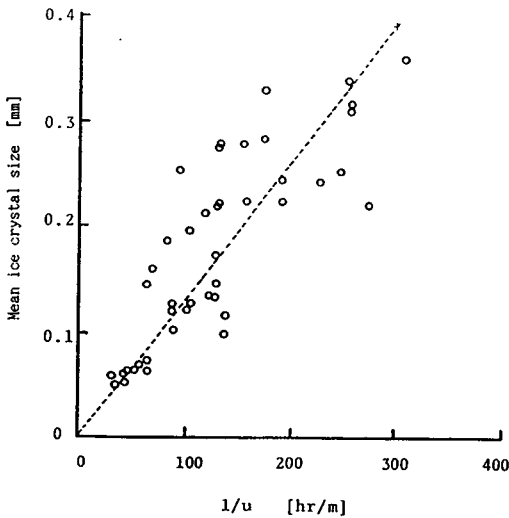


Fig. 8. Relationship between mean ice crystal size and moving velocity of freezing front.

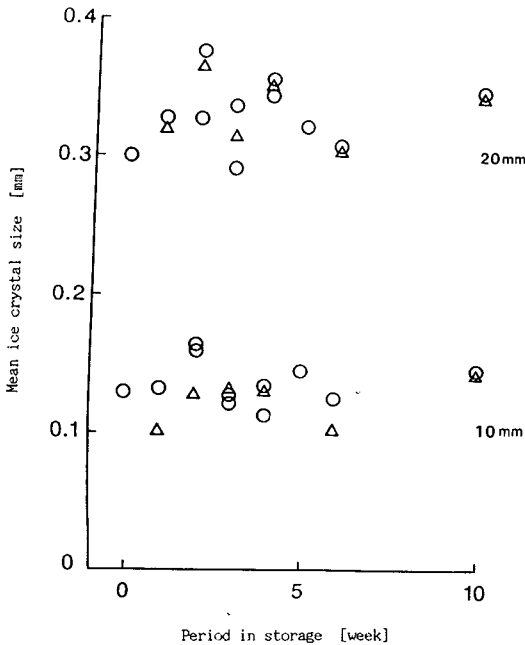


Fig. 9. Effect of period in storage on mean ice crystal size. Temperature at storage ; ○ -3°C, △ -18°C

Fig. 9은 대두 단백질 겔을 -3°C, -18°C의 냉장고속에 동결보존하였을 경우 빙결정의 성장에 미치는 보존기간의 영향을 나타내는 것으로, 그래프중의 "1cm", "2cm"는 전열면으로부터의 거리를 표시한 것으로, 계

산에 의해 구한 양위치에서의 동결계면 이동속도의 역수 1/u는 각각 72.8 [hr/m], 116.8 [hr/m]였다. 이와 같은 조건하에서의 동결보존중에는 빙결정의 성장은 나타나지 않았으며, 보존온도의 차이에서 오는 영향도 나타나지 않았다.

동결조건과 동결계면구조와의 관계에 관한 이론적 해석

지금까지의 실험결과로부터 동결계면 이동속도와 그때에 생성되는 빙결정의 크기는 반비례 관계가 있음을 알 수 있다. 따라서 여기에서는 동결조건과 빙결정이 분산해서 형성하는 동결계면구조와의 관계를 이론적인 측면에서 해석해 보았다.

실제의 식품동결은 대부분이 전열율속에 의해 이루어지며, 이러한 경우 수분의 동결은 초기에 냉각면으로부터 일어나, 그것으로부터 빙결정이 덴드라이트(dendrite) 성장을 하게 됨으로 물질이동과 열이동의 수지식으로 부터 동결계면의 구조를 이론적으로 추정할 수 있다.

$$(\text{Heat removal rate}) \times (\text{Latent heat}) = (\text{Production rate of ice per unit area}) \tag{4}$$

(4)식의 양질을 동결잡열로 나누면

$$(\text{Moving velocity of freezing front}) = (\text{Mass transfer rate of water at freezing front}) \times (\text{Surface area of freezing front}) \tag{5}$$

과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

(5)식에서 변수가 되는 것은 동결계면 이동속도, 물질이동속도, 동결계면 면적의 3종류로, 예를들어 동결조건에 의해 동결계면 이동속도가 빨라질 경우, 물질이동에 변화가 없는 한 동결계면 면적은 커지게 된다. 동결계면의 면적이 커진다는 것은 다수의 작은 빙결정이 형성되어 단위면적당 빙결정의 숫자가 많은 치밀한 빙결정 분산구조가 형성됨을 의미한다.

금후, 이상과 같은 이론식의 유효성을 검증해 보는 것은 대단히 중요한 과제의 하나라고 사료되어진다.

요 약

식품의 동결중에 생성되는 빙결정의 크기에 미치는 동결조건 영향의 영향을 조사하고 그 관계를 정량적으로 평가함과 아울러 동결조건과 빙결정 분산구조와의 관계를 이론해석에 의해 조사한 결과, 1. 동결이동속도 u

는 생성빙결정의 평균경 d_p 와 $u \cdot d_p/D \sim \text{constant}$ 의 관계에 있음을 간단한 차원해석에 의해 예측이 가능하였다. 2. 2% 한천 겔, 5% 한천 겔, 20% 젤라틴 겔, 돈육의 순서로 동결점에 도달하는 시간이 빨라지며 동결시간 및 최대빙결품 생성대의 통과시간은 냉매온도와 선형적인 관계를 나타내었다. 3. 대두 단백질 겔중에 생성되는 빙결정의 평균경 d_p 와 동결계면 이동속도 u 는 반비례 관계를 나타내었으며, 이로부터 구해진 $u \cdot d_p$ 의 값은 $3.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 예측 이론식이 유효한 것으로 사료되었다. 4. 동결보존중의 대두 단백질 겔 내부에 생성된 빙결정의 성장에 미치는 보존온도의 영향을 조사한 결과, 양자가 빙결정의 성장에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 5. 동결조건과 동결계면구조와의 사이에 Moving velocity of freezing front = (Mass transfer rate of water at freezing front) \times (Surface area of freezing front)의 관계를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1989년 7월부터 1991년 6월까지 한국학

술진흥재단의 연구비에 의하여 이루어진 결과의 일부로 지면을 통하여 심심한 감사를 드립니다.

문 헌

1. Bevilacqua, A., Zaritzky, N. E. and Calvero, A. : Historical measurements of ice in frozen beef. *J. Food Technol.*, **14**, 237(1979)
2. Bomben, J. L. and King, C. J. : Heat and mass transport in the freezing of apple tissue. *J. Food Technol.*, **17**, 615(1982)
3. Rohatgi, P. K. and Adams, C. M. : Effect of freezing rates on dendritic solidification of ice from aqueous solutions. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.*, **239**, 1729 (1967)
4. Rohatgi, P. K. and Adams, C. M. : Dendritic solidification of aluminum-copper alloys, *Trans. Metallurg. Soc. AIME.*, **239**, 1737(1967)
5. 공재열, 김정한, 김민용, 김의웅 : 식품동결현상의 수학적모델, 한국영양식량학회지, 인쇄중(1992)
(1991년 8월 19일 접수)