

Progressive Freezing에 의한 동결 농축법에 있어서의 농축효과에 미치는 동결조건의 영향

배 승 권

부산수산대학교 생물공학과

Effects of Freezing Conditions on the Concentration-Efficiency in the Progressive Freeze-Concentration

Seoung-Kwon Bae

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

Abstracts

The concentration-efficiency of blue dextran solution in the progressive freeze-concentration was related to the freezing conditions such as the freezing speed and the stirring speed in the solution phase. From the theoretical balance equation of heat and mass transfer at freezing front, the relationship between the freezing conditions and the ice structure at freezing front was derived. A high freeze-concentration efficiency was obtained under the operating conditions represented by a low speed of freezing and a high speed of stirring. The operating conditions were related to a smooth solid-liquid interface and these results were well explained by the theoretical equation. Effect of the solute component size on the concentration efficiency in the progressive freeze-concentration was also tested. The concentration efficiency of latex particles showed a lower value than that of blue dextran, however, its difference was insignificant.

Key words : progressive freeze-concentration, moving speed of freezing front, ice structure at freezing front

서 론

식품을 포함하는 생물 소재를 대상으로 동결 조작을 행할 경우에 있어서, 피동결 재료는 일반적으로 용액 상태 혹은 고농도 분산계 고체 상태일 경우가 많으며, 이러한 재료에 있어서 실제로 동결 대상이 되는 주된 성분은 수분이라고 할 수 있다. 한편, 수분의 동결에 의해 생성되는 빙결정은 재료 내부에 널리 분산된 형태의 구조를 취하며, 이러한 빙결정 분산 구조가 동결 조건에 의해 크게 좌우된다는 점은 경험적으로 널리 알려져 있다. 따라서 동결 조건과 빙결정 분산 구조와의 관계를 동결 농축현상에 적용시켜, 빙결정 분산 구조와 동결 조건과의 관계 및 이들 관계가 동결 시료의 농축 효과에 미치는 영향을 progressive freezing에 의한 동결 농축법을 이용하여 조사하였다.

Progressive freezing 혹은 normal freezing은 용해물로부터 주 성분의 결정화에 의해 분리되는 불순물을 제거하기 위한 목적으로 출발된 기술로서, 벤젠의 정제를

위하여 처음으로 사용한 이후, 분리, 정제, 단결정의 성장 등 넓은 범위에서 응용되어지고 있다(1-12).

한편, 이러한 기술을 응용한 progressive freeze-concentration은 물의 상변화에 의해 얼음이 생성되는 경우, 전열 방향을 향하여 1차원적으로 진행되는 동결 계면으로부터 용질 성분이 분리되어 미동결액 중에 농축되는 현상을 이용한 동결 농축법이다.

얼음은 생성 시에 그 치밀한 결정 구조로 말미암아 이물질 혹은 용질 성분을 결정으로부터 배제하려는 성질을 가지고 있기 때문에, 이론적으로 모든 용질 성분은 동결 계면으로부터 분리되어야만 한다. 그러나 실제로는, 조건에 따라 용질 성분의 일부 혹은 전체가 동결 계면의 빙결정 분산구조내에 포착되어져 농축 효과에 영향을 미치게 되기도 한다. 이와 같이 동결 농축이 양호하게 이루어지지 않는 경우는 복잡한 구조의 동결 계면이 형성되어 그 구조 속에 용질 성분이 기계적으로 포착되기 때문이라고 생각되어지며, 따라서 progressive freezing에 의한 동결 농축을 고려할 경우, 동결계면구

조가 농축 효과에 미치는 영향이 크다고 할 수 있다. 일반적으로 동결계면에 있어서의 빙결정 분산구조는 동결계면의 진행속도에 크게 의존하고 있음을 본 연구자가 이미 보고한 바 있으며 (13), 이러한 동결계면 진행속도는 동결조건과 직접적인 관련을 가지고 있다.

Progressive freezing을 이용한 동결 농축법에 있어서 동결계면 구조와 농축효과와의 관계를 이론적으로 살펴보면 다음과 같다. 동결계면이 1차원적으로 진행되는 경우에는 최초의 물의 동결은 냉각면으로부터 시작되어, 전열방향으로 빙결정의 연속적인 dendrite 성장이 일어나게 된다. 이러한 경우, 동결계면에 있어서의 열 이동과 물질 이동의 balance식으로 부터 동결계면 상태에 관하여 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\text{Heat removal rate} = \text{Latent heat} \times \text{Production rate of ice per unit area} \quad (1)$$

여기서 (1)식의 양변을 동결잠열의 값으로 나누면

$$\text{Moving speed of freezing front} = \text{Mass transfer rate of water at freezing front} \times \text{Surface area of freezing front} \quad (2)$$

와 같은 관계식이 이론적으로 얻어진다.

(2)식은 동결계면에서의 물의 물질이동 속도가 일정한 경우, 동결계면 진행 속도가 느릴 경우에는 평면에 가까운 단순한 구조의 동결계면이 형성됨을 의미한다. 이와는 반대로 동결계면 진행속도가 빠를 경우에는, 큰 면적을 지니는 복잡한 구조의 동결계면이 형성됨을 반영하고 있다 (Fig. 1). 따라서, 이상과 같은 이론적 해석으로부터 동결계면에 있어서의 빙결정 분산 구조는 동결계면 진행속도에 의해 강하게 지배되고 있음을 알 수 있으며, 이는 지금까지 경험적으로 알려진 급속동결시의 작은 빙결정의 형성 또는 완만동결시의 거대 빙결정 형성의 사실과도 일치한다고 할 수 있다.

그러므로, progressive freeze-concentration에 의한 농축효과를 고려할 경우, 동결계면의 면적이 작은, 즉 결정계면 구조가 평면구조에 가까울수록 동결계면에 기계적으로 포착되는 용질의 양이 감소하여 양호한 동결농축이 이루어지며, 반대로 동결계면 면적이 큰 복잡한 계면 구조가 형성될 경우에는 동결계면에 기계적으로 포착되는 용질의 양이 증가하여 동결 농축 효과가 감소되는 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 이상과 같은 이론식을 바탕으로 progressive freeze-concentration에 의한 blue dextran 수용액 및 latex 입자 현탁액계의 동결 농축 실험을 통하여 농축효과와 동결계면 구조와의 관계를 동결조건

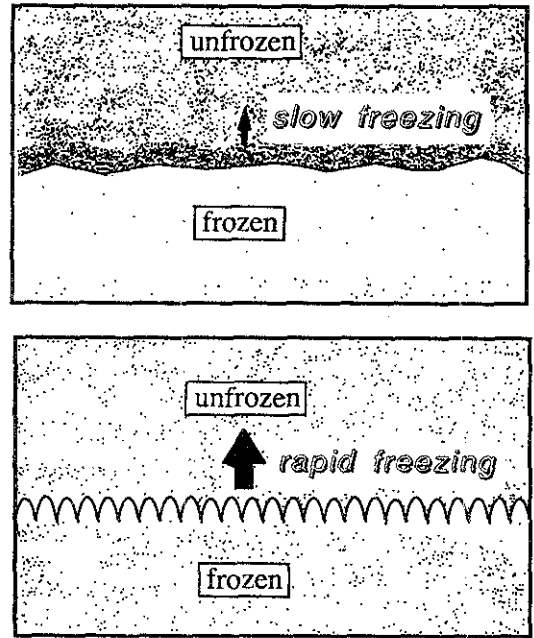


Fig. 1. Predicted model of ice structure at the freezing front.

과 관련지어 검토하였다.

재료 및 방법

0.02% (w/w)의 blue dextran (Sigma) 수용액 ($A_{256}=0.56$) 45ml 혹은 0.045% (v/v)의 latex 입자 (Nacalai chemicals, $\phi=0.81\mu\text{m}$) 현탁액 ($A_{550}=1.36$) 100ml를 밀폐된 전열판이 붙어 있는 시료용기에 담은 후, $+10^\circ\text{C}$ 의 냉장고속에서 일정시간 방치하였다. 시료 내부의 온도가 일정하게 된 후, 동결조내의 냉매에 시료용기의 전열판만을 침지시켜 1차원 동결을 행하였다. 시료의 동결개시 후에는 수직방향(상승)으로 진행되는 동결계면의 부근을 프로펠러에 의해 교반시키며, 동결계면의 진행에 병행하여 프로펠러의 위치도 동시에 상승시킨다 (Fig. 2).

정해진 일정의 동결시간이 경과한 후, 농축시료 용액인 미동결 부분을 전부 분리시켜, 그때의 농도를 분광광도계 (Beckman, DV-65)를 이용한 흡광도 측정에 의해 구하였으며, 동결 부분도 해동 후 동일한 방법에 의해 농도를 구하였다. 또한 서로 다른 동결시간에 있어서 상기 실험을 행한 후, 동결시간 경과에 따른 시료의 농도변화를 비교 검토하였다. 그리고 농축도는 동결농축 실험 전의 기준 용액에 대한 농축 후의 동결부분 (F) 및 미동결 부분의 (UF) 평균 농도에 의해 구하였다.

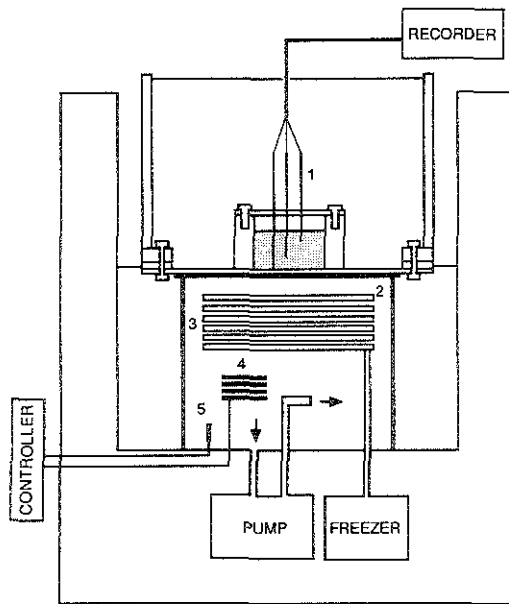


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for the one-dimensional freezing.

- 1 : Thermocouple, 2 : Copper plate, 3 : Cooling pipe,
- 4 : Heater, 5 : Sensor

결과 및 고찰

동결시간 경과에 따른 동결농축 효과의 변화

Blue dextran 수용액을 이용한 progressive freeze-concentration에 있어서, 동결시간 경과에 따른 동결 부분(F)과 미동결 부분(UF)의 농축도의 변화를 조사하였다(Fig. 3). 여기서의 농축도는 동결농축 실험 전의 용액에 대한 평균 농도를 나타낸 것으로, 미동결 부분(UF)의 농축도는 동일한 냉매온도(-10°C), 교반속도(1000 rpm)의 조건하에서 동결시간의 경과와 함께 증가하였으며, 상대적으로 동결 부분(F)의 농축도는 감소하였다. 동결시간 경과에 따른 동결층축, 동결부분(F)의 형성은 최초에 냉각면에 접하고 있는 용액의 일부가 과냉각 과정을 거친 후 얇은 막 형태의 빙결정 분산구조를 형성하게 되고, 형성된 빙결정 분산층이 동결시간 경과에 따라 성장하게 된다. 이때, 빙결정 분산층의 성장에 따라 전열방향 혹은 수직방향으로 진행되는 동결계면에서는 미동결 용액 부분으로의 잠열방출과 동시에 형성된 빙결정이 지나는 치밀한 결정구조로 말미암아 용질성분을 미동결 부분으로 배출하려는 성질이 작용하기 때문에 동결시간이 흐름에 따라 미동결 용액 중의 용질 농도가 증가되고, 동결부분은 비교적 순수한 얼음의 양

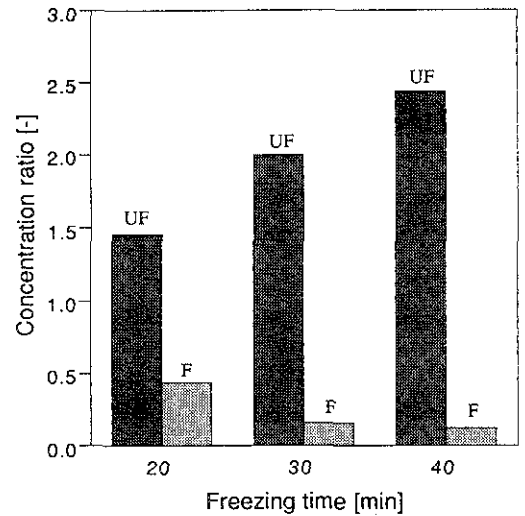


Fig. 3. Changes in the average concentration of blue dextran at the frozen (F) and the unfrozen (UF) fraction with freezing time in the progressive freeze-concentration (coolant temperature : -10°C, stirring speed : 1000rpm).

이 증대되어 상대적으로 함유용질 농도가 감소하게 된다. 그 결과, 동결시간이 40분 경과한 후의 미동결용액 중의 용질 농도는 동결실험 전에 비하여 약 2.5배가 증가하였으며, 동결부분 중의 용질 농도는 약 1/5로 감소하였다. 동결시간 경과 후에도(40분) 동결부분 중에 포함되어 있는 용질은 그 주된 원인으로서, 최초의 과냉각 경과 후 순간적인 얇은 빙결층의 형성시 배출되지 못하고 빙결층 분산구조에 포착되어 버린 용질량에 기인하는 것으로 사료된다.

동결농축 효과에 미치는 냉매온도의 영향

Fig. 4는 blue dextran의 동결농축도에 미치는 냉매온도의 영향을 조사한 결과이다. 이때의 농축도는 일정한 교반속도(1000rpm)의 조건하에 용액의 80%가 동결된 상태(F : UF=4 : 1)에서 각각의 평균 농도를 나타낸 것으로, 냉매의 온도가 높을수록 농축도가 증가하였다. 여기서 냉매의 온도가 높다는 것은, 상변화에 동반하여 전열방향으로 이동하는 동결계면의 진행속도가 상대적으로 느리다는 것을 의미하며, 이러한 경우 전술한 (2)식의 이론과 비교 검토해 보면 동결계면에서의 물질이동속도(교반속도)가 일정할 경우에 느린 동결계면 진행속도는 동결계면 면적이 작은 즉, 평활하고 단순한 구조의 계면이 형성됨을 의미한다. 그러므로, 동결계면에서 일어나는 상변화로 인해 형성되는 빙결정의 분산층이 작은 면적의 단순한 구조가 될수록 생성 빙결정의 분산구조 중에 기계적으로 포착되는 용질의 양이 감소

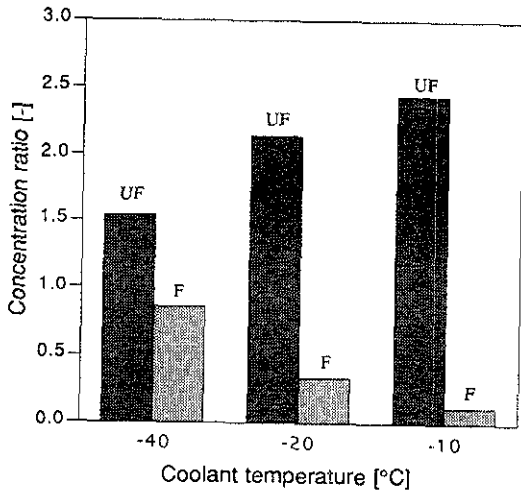


Fig. 4. Effect of coolant temperature on the average concentrations of blue dextran at the frozen(F) and unfrozen (UF) fraction in the progressive freeze-concentration (frozen/unfrozen ratio : 80/20, stirring speed : 1000 rpm).

되고, 보다 용이하게 미동결 용액 중으로 효율 높게 용질성분이 배출되어 양호한 동결농축이 일어나는 것으로 해석되어질 수 있다.

동결농축 효과에 미치는 교반속도의 영향

다음으로, 교반에 의한 동결계면 부근의 물의 물질이 동속도 변화가 동결농축도에 미치는 영향을 조사하였다 (Fig. 5). 그 결과, 본 실험계에서 사용한 동결조건 (냉매온도 : -20°C , F : UF=4 : 1)에서는 교반을 행하지 않을 경우에는 동결농축이 거의 일어나지 않는 반면, 교반을 행하였을 경우에는 그 속도에 비례하여 농축도가 증가하였다. 교반의 유무에 의한 농축효과와의 차이에 관해서는 다음과 같은 교반의 유무가 동결계면의 진행속도에 미치는 영향에 대한 실험을 통하여 그 원인을 조사하였다. Fig. 6은 progressive freezing에 의한 blue dextran 수용액의 동결시, 동결시간 경과에 따른 형성 빙결층의 두께에 미치는 교반 속도의 영향을 살펴본 결과로서, 교반을 행하지 않았을 경우와 1,000rpm의 속도로 강하게 교반하였을 경우, 동결계면의 진행속도는 서로 큰 차이를 보이지 않아 교반속도가 동결계면 진행속도에 미치는 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있었다. 따라서 동결계면 진행속도가 비교적 일정한 조건하에서 교반을 행하지 않았을 경우에는 동결계면에 있어서의 물의 물질 이동속도가 작기 때문에, 이는 (2)식에 의하면 동결계면 면적이 증가하여(복잡한 동결계면 구조의 형성), 대부분의 용질성분이 기계적으로 계면에 포착되

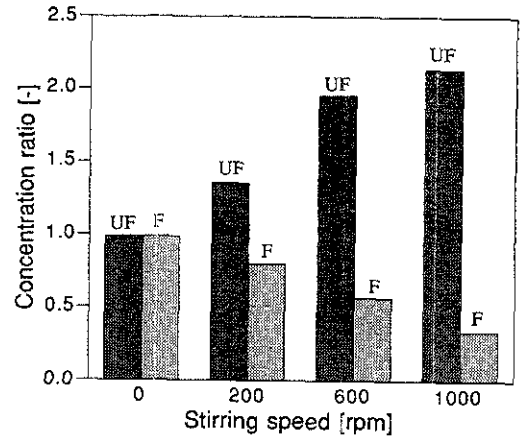


Fig. 5. Effect of stirring speed on the average concentrations of blue dextran at the frozen (F) and unfrozen (UF) fraction in the progressive freeze-concentration (frozen/unfrozen ratio : 80/20, coolant temperature : -20°C).

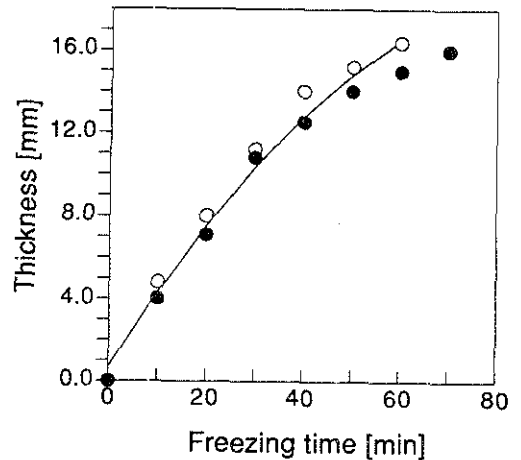


Fig. 6. Comparison of ice layer thickness between theoretical (—) and experimental (○, ●) results of blue dextran solution in the progressive freeze-concentration. (○ : nonstirring, ● : stirring speed=1000rpm)

기 때문에 농축이 거의 일어나지 않은 것으로 생각되어진다.

한편, 동결계면 부근에서 교반을 행한 경우에는 교반 속도에 대응하여 농축도가 증가하였으며, 이는 동결계면에서의 물의 물질 이동속도가 교반에 의해 증가함에 따라 이에 대응하여 동결계면 면적이 작은, 보다 평활한 계면구조가 형성되었기 때문으로 추정된다.

Progressive freezing을 이용한 latex입자 현탁액의 동결농축

Progressive freezing을 이용한 동결 농축법에 있어서

농축대상 재료의 크기가 농축효과에 미치는 영향을 살펴보기 위해 latex입자($\phi=0.81\mu\text{m}$)의 현탁액을 대상으로 blue dextran 수용액과 동일한 실험을 행하였다. 그 결과 latex 입자 현탁액 역시 냉매온도의 증가, 혹은 동일 냉매온도하에서는 동결시간 경과에 따라 농축도가 증가하였으며 (Table 1), 교반을 행하였을 경우에는 교반속도에 비례하여 농축도가 증가하였다 (Fig. 7). 한편, 각 조건하에서의 latex 입자 현탁액의 농축도는 동일한 조건하에서의 blue dextran 수용액에 비하여 다소 낮은 농축도 값을 보여, 이는 latex 입자의 크기에 관련된 것으로 예상되었다. 농축효과에 미치는 입자의 크기에 의한 영향에 관해서는 Körber와 Rau(14)에 의한 연구로부터 설명되어지며, 이들에 연구결과에 의하면, 교-

계면으로 부터 구상입자가 분리되기 위한 임계계면 진행속도는 그 입자의 반경에 반비례하는 것으로 나타나, 본 실험으로부터 얻어진 latex 입자 현탁의 농축도가 상대적으로 감소한 결과를 잘 반영하여 주는 것으로 사료된다.

요 약

Progressive freezing에 의한 blue dextran 수용액계 및 latex 입자의 현탁액계의 동결농축 실험을 통하여 농축효과와 동결계면 구조와의 관계를 동결조건과 관련지어 검토하였다. 동결계면에 있어서의 열이동과 물질이동의 balance식으로 부터 동결계면 상태에 관하여 얻어진 이론식을 이용하여 실험결과를 검토한 결과, 동결계면 진행 속도가 완만한 조건 혹은 동결계면에서의 물의 물질이동 속도가 빠른 경우에는 동결계면 면적이 작은 평활한 계면구조의 형성으로 말미암아 진행되는 동결계면 속으로 포착되는 용질의 양은 감소되어 양호한 동결 농축효과를 얻을 수 있으며, 한편, 이와는 반대로 보다 큰 면적을 지니는 복잡한 동결계면이 형성되는 조건하에서는 용질성분이 진행되는 동결계면에 포착되어 농축효과가 저하하였다. 이러한 결과는 이론식으로 부터 예상하였던 동결계면 구조와 농축효과와의 관계를 잘 나타내었다. 또한, 현탁액을 이용한 동일 실험 결과로부터도 농축도에서 약간의 차이는 있었으나 전체적으로는 이론식을 반영하는 결과를 얻을 수 있었다.

Table 1. Effects of freezing conditions on the average concentration of latex suspension in the progressive freeze-concentration

Coolant temperature (°C)	Freezing time (min)	Concentration ratio	
		Frozen fraction	Unfrozen fraction
-40	20	0.7561	0.9826
	40	0.6829	0.9721
	70	0.5679	0.9686
-20	30	0.6800	0.9667
	90	0.5400	1.0000
	150	0.5267	1.1867
-10	60	0.7071	0.9429
	120	0.3643	1.1786
	240	0.1857	1.5143

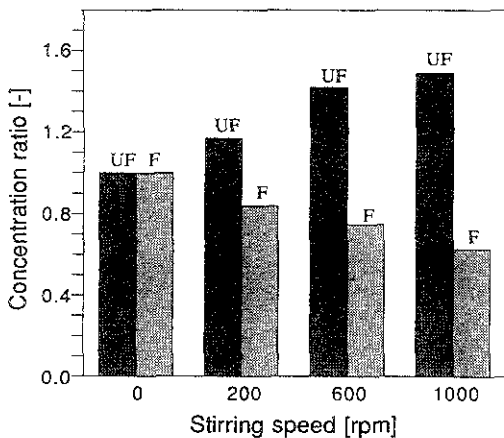


Fig. 7. Effect of stirring speed on the average concentrations of latex particles at the frozen (F) and unfrozen (UF) fraction in the progressive freeze-concentration. (frozen/unfrozen ratio : 80/20, coolant temperature : -20°C)

문 헌

1. Pfann, W. W. : Principles of zone-melting. *J. Metals*, p.747 (1952)
2. Burton, J. A., Prim, R. C. and Slichter, W. P. : The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1987 (1953)
3. Dickinson, J. D. and Eaborn, C. : Purification of liquids and low-melting solids by progressive freezing. *Chem. Ind.*, p.959 (1956)
4. Shapiro, J. : Freezing-out, a safe technique for concentration of dilute of solutions. *Science*, **133**, 2063 (1961)
5. Horton, A. T. and Glasgow, A. R. : Equipment for single-crystal growth from the melt suitable for substances with a low melting point. *J. Res. Nat. Bur. Stand.-C*, **69**, 195 (1965)
6. Sloan, G. J. : Studies on the purification of anthracene ; determination and use of segregation coefficients. *Molecul. Cryst.*, **1**, 161 (1966)
7. Morizane, K., Witt, A. F. and Gatos, H. C. : Impurity distributions in single crystals. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 51 (1966)

8. McKay, D. L. and Goard, H. W. : Crystal purification column with cyclic solids movement. *I & EC Process Design Develop.*, **6**, 16 (1967)
9. Cheng, C. S., Irvin, D. A. and Kyle, B. G. : Normal freezing of eutectic forming organic mixtures. *AIChE J.*, **13**, 739 (1967)
10. Gouw, T. H. : Normal freezing. In "Progress in separation and purification" Perry, E. S. (ed.), John Wiley & Sons, New York, Vol. 1, p.57 (1968)
11. Atwood, G. R. : Studies in melt crystallization. In "Separation and purification methods I" Perry, E. S. and Oss, C. J. (eds.), Marcel Dekker, New York, p.349 (1973)
12. Pötschke, J. and Rogge, V. : On the behaviour of foreign particles at an advancing solid-liquid interface. *J. Crys. Growth*, **94**, 726 (1989)
13. Bae, S. K., Miyawaki, O. and Yano, T. : Ice structure size in frozen agar gel analyzed by mercury porosimetry. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **57**, 1624 (1993)
14. Körber, C. and Rau, G. : Interaction of particles and a moving ice-liquid interface. *J. Crys. Growth*, **72**, 649 (1985)

(1995년 9월 6일 접수)