

동결건조 시스템에서 동결속도가 향미물질 보존에 미치는 영향

변명희 · 최미정 · 이 성* · 민상기**

건국대학교 축산대학 축산가공학과, *한서대학교 식품생물공학부

**건국대학교 동물자원연구센터

Influence of Freezing Rate on the Aroma Retention in a Freeze Drying System

Myung-Hee Byun, Mi-Jung Choi, Sung Lee* and Sang-Gi Min**

Department of Animal Products Science, Kon-Kuk University

**Department of Food and Biotechnology, Han Seo University*

***Animal Resources Research Center, Kon-Kuk University*

Abstract

The objective of this study was to investigate the effects of freezing rate on aroma retention and to examine the mechanism of aroma retention during freeze drying process. Our experiments were carried out with self-manufactured freeze-dryer. Gelatin gels (2 % w/w, $\phi 80 \times 20$ mm) containing diacetyl (2 mg/ml) were frozen unidirectionally (Neumann's model) from the bottom at -45 , -30 , -20 , and -15 °C and followed with freeze-drying. Under the upper conditions we measured freezing rate and the change of temperature and pressure during freeze drying. Freeze-dried gelatins were cut horizontally into 5 mm thickness from the bottom measured and diacetyl contents. Besides, we observed the effect of the relative humidity on the diacetyl contents freeze-dried gelatin during storage. The retained diacetyl content was increased at high freezing temperature and in order of 0~5, 5~10, 10~15, 15~20 mm section from the bottom of the sample. It was observed that the retained diacetyl content was high in 15~20 mm section. The retained diacetyl content and freeze-dried gelatin stored in the condition of high relative humidity was decreased significantly but in the low relative humidity case, was it decreased in small amount. The results of our experiment presents that the low temperature freezing and low humidity storing condition is effective for preserving aroma compound in food.

Key words : freeze drying, freezing rate, aroma retention.

서 론

식품의 동결건조 원리는 식품 중에 동결된 고체상 수분(얼음)을 액체상으로 거치지 않고 기체상으로 상변화시켜, 즉 승화(sublimation)를 이용하여 건조하는 것이다. 동결건조는 얼음표면의 증기압을 기체, 액체, 고체가 공존하는 삼중점(triple point)이하로 낮추어 식품의 품질을 저하시키는 반응이 방지되거나 지연

되고, 화학반응이 가장 잘 일어나는 식품의 임계수분함량을 지나는 시간이 짧고, 식품의 형태를 거의 본래의 형태로 유지하여 식품의 조직이나 향미, 비타민 등의 영양소와 색을 가장 잘 보존하는 장점을 제공한다. 우리나라에서는 동결건조기술을 즉석식품생산에 많이 이용하고 있는데, 이는 소비자가 값이 비싸더라도 보다 간편하고 고품질의 식품을 선호하고 있기 때문이라고 한다⁽¹⁾. 식품의 동결과정 중 용질은 얼음결정에 포집되지 않기 때문에 동결이 진행됨에 따라 용질은 순수한 얼음과 분리되어 농축되고, 농축된 용질들은 결정화 또는 유리 상태로 존재한다⁽²⁾. 식품 내부에 형성된 용질

Corresponding author : Sang-Gi Min, Animal Resources Research Center, Kon-Kuk University, 93-1 Mojin-dong, Kwangjin-gu, Seoul, Korea.

과 얼음의 기하학적인 분포는 용질의 고체화 방식 또는 조직, 동결방법에 따라 크게 달라진다. 특히 동결건조에서 동결과정은 최종 동결 건조제품의 색, 풍미, 조직 등 품질에 상당한 영향을 미친다고 보고되었다⁽³⁻⁶⁾. 식품의 중요 향기성분은 알콜류, 에스테르류, 카보닐류 및 유기산류 등으로 물분자보다 휘발성이 높은 유기 복합물이다. 1970년대부터 동결건조 중에 이러한 휘발성 향미성분의 보존에 대한 연구들이 진행되었다. Flink는 동결건조시스템에서 유기 향미물질의 보존 기작에 관한 연구를 통하여 'microregion entrapment' 이론을 제시한 바 있다⁽⁷⁻¹²⁾. 한편 Thijssen과 Rulkens⁽¹³⁾, Rulkens와 Thijssen⁽¹⁴⁾, Thijssen⁽¹⁵⁾ 등은 동결 건조 중 향미물질 보존기작에 관하여 'selective diffusion' 이론을 제시하였다. 또한 수분 함량(상대습도)에 따른 동결건조된 탄수화물의 향미물질 보존에 관한 연구와^(12,14), 동결속도에 따른 향미물질의 보존에 관한 실험이 정성, 정량적으로 수행되어졌으며^(3,13), 관능적⁽¹⁶⁾인 관점에서도 연구되었다. Kompany와 Rene⁽¹⁷⁾는 동결건조과정 중 진공챔버 압력과 가열판의 온도변화에 따라 향미물질의 함량이 변한다고 보고하였다. 동결건조방법이 Rooibos tea의 풍미에 미치는 영향도 화학적, 관능적으로 연구되었다⁽¹⁸⁾. 이와 같이 동결과정은 동결 건조에서 최종적으로 생산되는 동결건조제품의 품질에 매우 큰 영향을 미친다고 보고 있다. 그러나 지금까지의 연구결과는 향미물질이 동결 건조 중 어떻게 보존되는가를 규명하기에는 미흡한 실정이다. 따라서 본 실험의 목적은 동결건조제품의 품질적인 특성 중 향미물질 보존에 있어 동결속도가 어떠한 영향을 미치는가를 규명하고 동결속도에 따라 형성되는 얼음결정체의 크기가 건조속도와 향미물질포집에 미치는 영향을 규명하는 데 있다.

재료 및 방법

동결건조기 제작

본 실험에서는 실험의 목적에 부합되도록 냉동장치와 건조장치를 일체형으로 하여 동결과정이 항상 한 방향(아래→위)으로 진행될 수 있는(Neumann's model) 동결건조기를 자체 제작하였다. 본 동결건조기는 진공펌프(KVC-

18, Kinney, USA), 진공계이지(thermocouple type, Model 924, Terranova, USA), 저온항온수조 1(FP80-MS, Julabo, Germany), 저온항온수조 2(RBC-11's, Jeio Tech., Korea), 실험의 목적에 맞게 제작된 열교환기(ϕ 80mm, Copper), 자체 제작된 용축기(Aluminium), 진공챔버(직경 200×높이 230mm, 아크릴), 시료의 동결과정을 측정하여 동결속도를 산출하기 위한 video camera(WVE-A2E, Panasonic, Japan)와 video recorder (NV-180EG, Panasonic, Japan), 시료의 온도를 1분마다 측정하기 위한 data aquisition system (DAS-16, Analogic, USA)과 컴퓨터로 구성되어 있다.

시료의 준비

중류수 245ml과 젤라틴(Shinyo Pure Chemicals Co., Japan) 5g을 둥근 플라스크에 넣고 중탕가열하여 2% 젤라틴 용액을 제조하여 실온에서 냉각시킨 후 diacetyl(2,3-butanedione, Junsei Chemical Co., Japan) 0.5g을 첨가하여 30분간 교반시켜 사용하였다. 동결건조기에서 젤라틴 겔(ϕ 80×20mm)을 -45°C , -30°C , -20°C , -15°C 로 동결시킨 후 진공을 적용시켰다. 건조의 시작점에서 열교환기의 온도는 -5°C 로, 용축기의 온도는 -65°C 로 고정시키고 동결건조동안의 압력은 0.1~0.001 torr로 하여 20~30시간동안 동결건조시켜 시료로 사용하였다. 동결건조는 각각의 동결온도 별로 동일한 조건하에서 3회 반복 실험하였다.

시료의 분석 및 측정

1) 온도 측정

진공챔버 내부에 위치한 시료의 온도를 측정하기 위하여 시료의 중심부위에 열교환기로부터 0.5mm, 5mm, 10mm, 15mm, 20mm 위치에 온도센서(K-type, HAN'S Scientific Industry, Korea)를 설치하였다(Fig. 1). 시료 각 부분에 설치된 온도센서를 이용하여 동결건조과정중 시료내의 온도변화를 data aquisition system으로 측정하였다. 시료의 동결시 온도변화는 1분 간격으로, 동결건조중 온도변화는 매 5분마다 측정하였다. 측정된 온도값은 컴퓨터에 저장한 후 분석하였다.

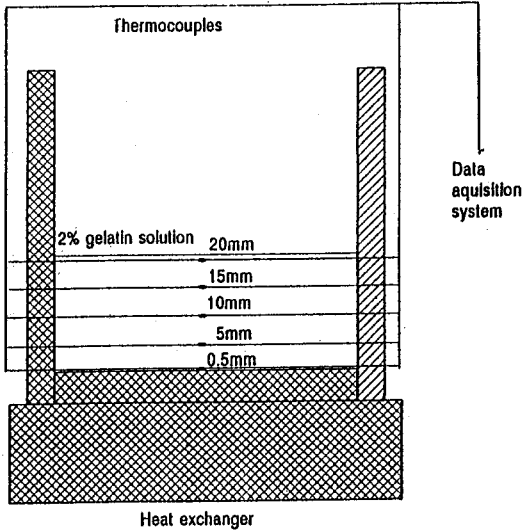


Fig. 1. Schematic diagram for temperature measurement in sample holder.

2) 동결속도 측정

젤라틴 용액을 각각 -45°C , -30°C , -20°C , -15°C 로 동결시킬 때 얼음이 형성되어 수직으로 진행되는 동결과정을 video camera로 촬영하여 video recorder에 입력시켰다. 빙핵이 형성된 시간을 0으로 하여 얼음면이 바닥으로부터 5mm, 10mm, 15mm, 20mm 각 지점에 도달하는 데 소요되는 시간을 측정하여 동결속도 (mm/min)로 나타내었다.

3) Diacetyl 함량 측정

본 실험에서는 표준 향미물질로써 diacetyl (2,3-butanedione)을 선택하여 사용하였다. Diacetyl은 끓는 점이 88°C 로 butter, vinegar, coffee와 다른 식품들의 향미의 carrier로 사용된다⁽¹⁹⁾. 젤라틴 겔에 첨가된 diacetyl 함량은 AOAC Official Method⁽²⁰⁾를 변경하여 측정하였다. Diacetyl 함량측정은 뚜껑이 있는 flask에 6% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0.75ml, 증류수 3.25ml을 넣고 diacetyl이 함유된 용액을 1ml 첨가하였다. 다시 증류수 10ml을 첨가하여 80°C 에서 15분간 가열한 후, 상온까지 냉각시켜 0.827M K_2HPO_4 1.0ml을 첨가하고 5분간 정치시키고 saturated potassium sodium tartrate solution 2.5ml, 5% FeSO_4 0.2ml와 NH_4OH 1ml

를 첨가하고 상하로 교반하여 발색시킨 후, UV-Spectrophotometer (UVIKON 860, Kontron, Swiss)로 520nm에서 흡광도를 측정하여 diacetyl 함량을 산출하였다. Diacetyl 함량을 0.025~0.02 mg/ml까지 0.025 mg/ml씩 일정하게 증가시켜 O.D. 값과 diacetyl 함량의 관계를 1차 회귀방정식으로 Eq. 1에 나타내었다 (Fig. 2).

$$Y=0.09543X-0.00636(r=0.9989) \quad (\text{Eq. 1})$$

[Y : O.D. 값, X : diacetyl 함량(mg/ml)]

Diacetyl 함량 측정에서 동결시키기 전의 젤라틴 겔을 공시시료로 사용하였고 동결건조 후 시료를 각각 0~5mm, 5~10mm, 10~15mm, 15~20mm 부위별로 절단하여 0.2g을 채취한 후 증류수 100ml에 희석(0.2mg/ml)시켰다. 15~20mm 부위의 시료는 다시 20mm 표면으로부터 약 1mm부분과 나머지 부분으로 나누어 각각 0.04g, 0.05g을 채취한 후 증류수로 동일한 희석배수로 희석시켜 diacetyl 함량을 측정하였다.

4) 상대습도에 따른 diacetyl 함량 측정

동결건조된 젤라틴 시료를 50mg 칭량하여 칭량용기에 정량한 다음(4개) $20 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 로 조절되는 항온기에 설치된 상대습도 용기에 넣은

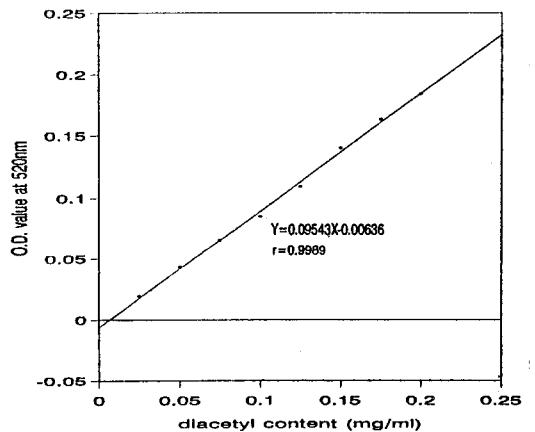


Fig. 2. Standard curve of diacetyl content in relationship with O.D. value measured by Spectrophotometer at 520 nm.

후 6시간, 12시간, 24시간, 48시간 후에 di-acetyl 함량을 측정하였다. 본 실험에서는 상대습도를 Min⁽²¹⁾ 등의 COST-90 측정 시스템방법에서 사용한 포함염용액(LiCl, MgCl₂, NaBr, KCl)을 이용하여 11.31%, 33.07%, 59.14%, 85.11%로 고정하였다.

결과 및 고찰

동결속도

열교환기로부터 5mm 간격으로 0.5, 5, 10, 15, 20mm 위치에 5개의 온도센서를 시료의 중심부에 설치하여 동결과정을 1분마다 측정하여 젤라틴 겔을 20mm 두께로 용기에 담아 동결시켰다. 젤라틴 겔은 열교환기와 가까운 곳으로부터 동결이 시작되어 열교환기의 반대쪽 방향으로⁽²²⁾ 동결이 진행되었다. 동결속도는 핵이 형성되기 시작하는 시간부터 열교환기로부터 5, 10, 15, 20mm 되는 부분까지 동결되는 시간으로 Fig. 3에 나타내었다. 동결속도는 열이 시료로부터 열교환기로 전달되는 과정이라 나타낼 수 있다. 이때 열전달 속도 q 는 Eq. 2에 나타내었다.

$$q = A \cdot \lambda \cdot \frac{\Delta T}{L} \quad (\text{Eq. 2})$$

[A : 단면적, λ : 열전도도, ΔT : 온도차, L : 시료의 두께]

따라서 열전달속도 q 는 시료의 열전도도, 시료와 열교환기의 온도차, 시료와 열교환기가 접촉하는 면적에 비례하고 시료의 두께에 반비례한다. -45°C , -30°C , -20°C , -15°C 의 동결온도에서 동결시키면서 얼음면이 열교환기로부터 5 mm에 이르는 시간은 각 동결온도에서 7.59min, 6.46min, 4.98min, 4.28min이 각각 소요되었고, 20mm에 도달하는 시간은 각각 65.94min, 52.02min, 36.43min, 27.83min이 소요되어 동결온도가 낮을수록 동결속도는 증가함을 알 수 있었다. 이는 Eq. 2에서 나타낸 바와 같이 젤라틴 겔과 열교환기 사이의 온도차가 커서 열전달량이 많기 때문이며, 열교환기로부터 거리가 점차로 멀어질수록 젤라틴 겔 5mm를 동결시키는 시간은 더 많이 소요되는

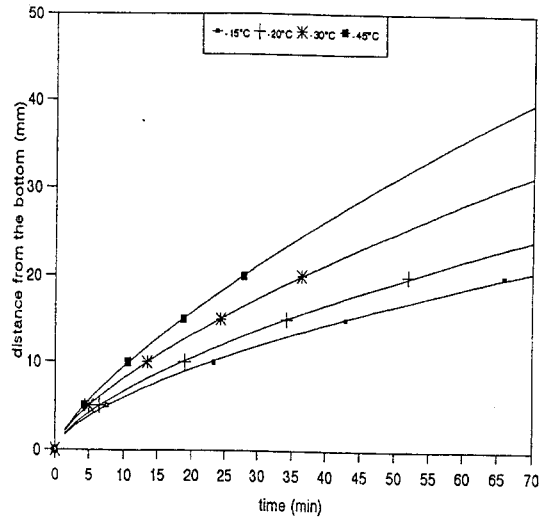


Fig. 3. Freezing rate of 2% gelatin solution at 4 different freezing temperatures (-45°C , -30°C , -20°C , -15°C).

것은 열교환기로부터 거리가 멀어질수록 열전달속도가 낮아지기 때문이라 사료된다.

동결속도가 향미물질 포집에 미치는 영향

동결건조 중 휘발성 향기성분의 보존의 기작에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 기작 중의 하나는 'microregion entrapment' 이론으로 식품의 동결과정에서 물분자는 얼음결정체를 형성하여 분리되는 반면, 용질, 주로 탄수화물 분자는 농축되어 수소결합이 증가되어 비결정성 매트릭스로 변한다. 이때 향기성분은 동결건조동안 대부분이 매트릭스의 고형분 중에 microregion에 entrapping되어 비교적 고온에서도 휘발하지 않고 보존하게 된다⁽⁷⁻¹²⁾는 것이다. Flink^(8,10) 등은 maltodextrin과 휘발성 유기물의 동결건조 혼합모델에서 향기성분이 작은 입자 형태로 고형물 구조중에 산재해 있음을 현미경으로 관찰하여 'microregion entrapment' 이론을 제시하였다. Thijssen과 Rulkens⁽¹³⁾, Thijssen⁽¹⁵⁾, Rulkens과 Thijssen⁽¹⁴⁾은 물분자, 고형분 그리고 휘발성 향기성분의 복합상에서 동결시 형성된 얼음 결정체가 승화된 후 다공성 조직을 형성하게 되고 고형분과 향기성분은 농축된 액체상으로 매트릭스를 형성하여 액체 매트릭스 중의 물과 휘발성

성분의 이동은 확산계수에 의하여 제한되며 물과 휘발성 성분의 확산계수비 Da/Dw 는 임계수분함량 이하에서는 0.01로 되어 냉동건조의 진행에 따라 저온에서 물분자는 선택적으로 확산 제거되고 휘발성 성분은 고형분의 매트릭스에 보존된다고 보고한 바 있다. 또한 동결과정은 동결건조커피 추출물의 향미성분 함량에 영향을 미쳐 완만동결이 급속동결보다 향미성분이 많이 보존되고^(3,13), 휘발성 향기성분의 보존을 조절한다⁽⁴⁾고 보고하였다.

동결건조에 의한 향미물질 포집능력을 알아보기 위한 본 연구에서는 여러 동결온도에서 젤라틴 겔을 동결시킨 후 동결건조하여 건조된 시료에 포집된 diacetyl 함량을 초기함량에 대한 백분율로 나타내었다. -45°C , -30°C , -20°C , -15°C 에서 동결된 후 건조된 시료에 포집된 diacetyl 함량비는 각각 $50.27 \pm 0.94\%$, $51.90 \pm 1.61\%$, $54.53 \pm 1.75\%$, $57.05 \pm 2.76\%$ 으로 동결온도가 낮아짐에 따라 유의성 있게 감소하였다(Fig. 4). 젤라틴 겔이 동결될 때 겔속의 순수한 물만이 얼음으로 상변화하여 동결율이 증가함에 따라 젤라틴은 점차 농축된다. 이때 젤라틴 겔속에 함유된 diacetyl도 얼음으로부터 분리되어 젤라틴 매트릭스에 포집되거나 흡착된다고 사료된다. 본 실험에서 사용된 시료인 젤라틴은 3개의 helix로 구성되어 있는 단백질로서 나선구조를 형성하게 하는 주된 힘은 수소결합이다. Microregion entrapment이론에서 향미물질 포집에 가장 큰 역할을 하는 것이 수소결합이라고 하였다^(9~11). 따라서 젤라틴 분자들의 수소결합에 의해 향미물질이 포집된다고 사료된다.

겔의 동결조건에 따라 향미성분의 함량이 달라지는 것은 동결조건에 따라 생성되는 얼음결정의 크기에 따라서 겔이 농축되어 형성되는 매트릭스 구조의 차이에 그 원인이 있다고 사료된다. 즉 동결에 의해 젤라틴이 농축되어 분자들간의 거리가 짧아져 향미물질이 젤라틴 분자들 사이에서 수소결합에 의해 시료 밖으로 이동하지 못하고 포집된다고 가정하였다. 즉 동결조건에 따라 젤라틴의 향미성분 포집이 달라지는 이유는 젤라틴 분자들 사이에 거리의 차가 달라지기 때문이라고 가정하였다. 즉 동결속도가 느리면 형성되는 얼음 결정체의 크기가 커져서 젤라틴 분자들 사이의 거리가 짧아

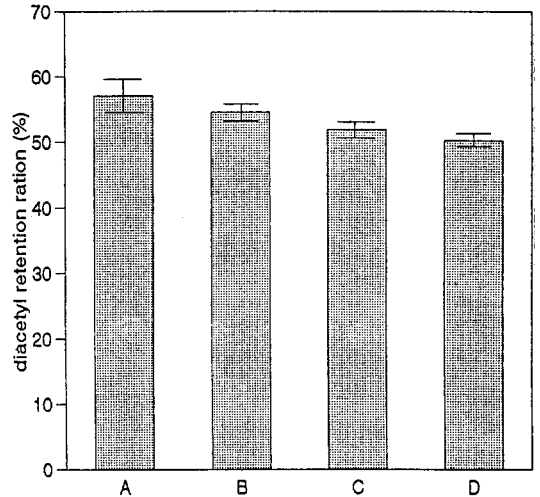


Fig. 4. Diacetyl retention ratio of freeze-dried sample after freezing at -15°C (A), -20°C (B), -30°C (C), -45°C (D) and spray-dried sample.

지는 반면 동결속도가 빠르면 젤라틴 분자들 사이의 거리가 동결속도가 느린 경우에 비하여 길어지기 때문에 포집되는 향미물질의 양이 달라진다는 것이다. 동결속도와 보존된 diacetyl 함량비의 상관관계를 Eq. 3에 나타내었다(Fig. 5).

$$Ar = 55.74 - 13.75 \cdot fr \quad (r=0.601) \quad (\text{Eq. 3})$$

[Ar : 보존된 diacetyl 함량비(%)
fr : (mm/min)]

동결속도가 증가함에 따라 보존된 diacetyl 함량은 유의성 있게 감소됨을 알 수 있었다($P < 0.05$). 동일한 온도에서 동결되어 건조된 시료의 각 부위별 diacetyl 함량을 측정 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Diacetyl 함량은 동결속도에 따라 좌우됨을 알 수 있었으나 동결속도와는 무관하게 전반적으로 0~5mm 부분에서 diacetyl 함량이 가장 높게 나타났다. 이러한 현상은 각각의 동결온도에서 0~5mm부분의 젤라틴 용액이 과냉각상태하에서 핵이 순간적으로 형성되면서 생성되는 얼음결정의 형태는 planar 형태로 얼음결정이 열교환기와 반대 방향으로 성장하지 않고 열교환기와 평행하게

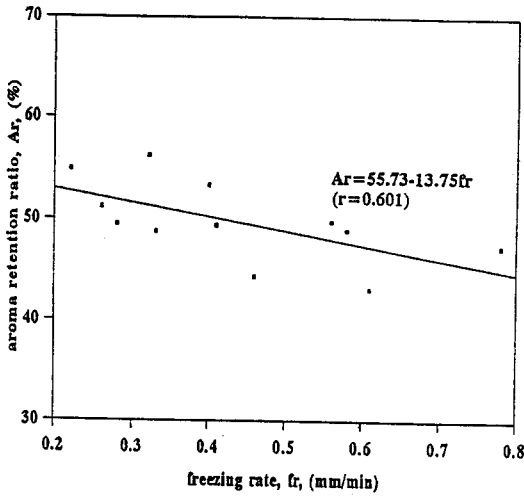


Fig. 5. Diacetyl retention ratio Ar(%) versus freezing rate, fr(mm/min) in freeze dried sample.

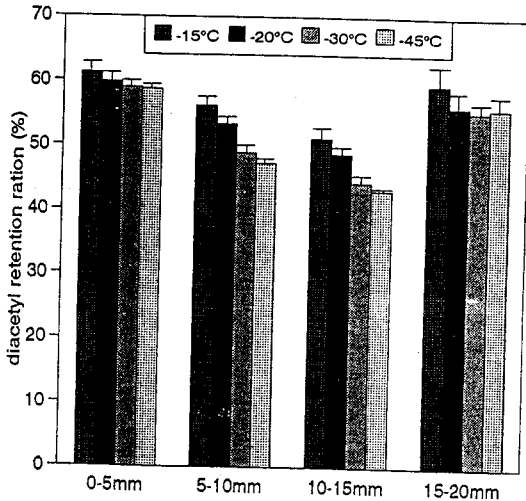
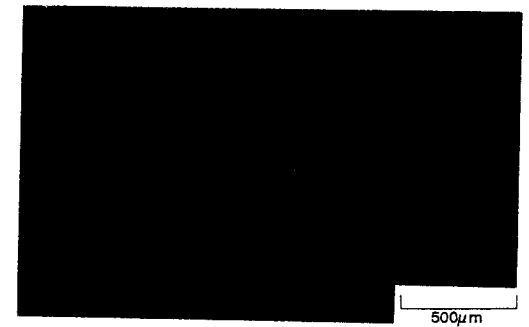


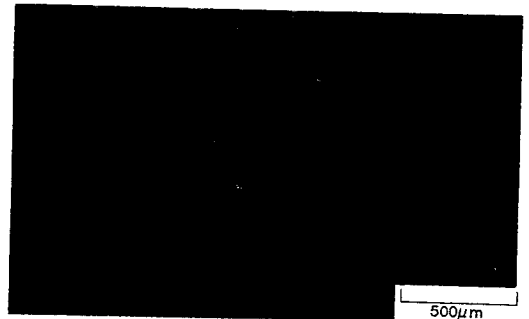
Fig. 6. Diacetyl retention ratio as a function of distance from bottom of freeze-dried sample after freezing at 4 different freezing temperatures.

성장하기 때문인 것으로 사료된다(Fig. 7). 즉 열교환기와 접한 부분(0~1mm)에서는 Fig. 7과 같이 순간적으로 열이 전달되는 방향과 수직으로 얼음결정이 형성되기 때문에 시료 내부에는 미세공극이 수평적으로 형성되고 이로 인하여 dendrite 사이에 농축된 용질들이 수평으로 막을 형성하여 향미물질의 이동을 막기 때

문에 향미물질의 함량이 많다고 사료된다. 동결된 bulk 시료에 형성되는 얼음결정의 형태는 dendrite 또는 cells로서 열이 전달되는 방향과 반대방향으로 형성된다. 따라서 동결건조과정 동안 시료 안의 형성된 얼음이 승화되어 형성된 미세공극이 형성되어 수증기의 이동통로가 되고⁽²³⁾, 용질의 표면에 흡착되어 있던 향미물질의 일부도 이 미세공극을 통하여 진공챔버로 이동한다고 사료된다. 그러나 0~5mm를 제외하고는 시료의 하단부분으로부터 거리가 멀어질수록 diacetyl 함량은 낮아져 10~15mm 부분에서 그 함량은 가장 낮았다. 이는 열교환기에서 dendrite가 열이 전달되는 방향과 수직으로 형성되다가 어떤 부분에서부터 서서히 열이 전달되는 방향과 반대로 얼음 finger가 형성되어 시료의 표면에 흡착되어 있던 향미물질이 진공챔버로 이동하기 때문인 것으로 사료된다.



(a)



(b)

Fig. 7. a) Photograph of ice crystal growth at 1mm apart from bottom of freeze-dried sample.

b) Photograph of ice crystal growth at bottom of freeze dried sample.

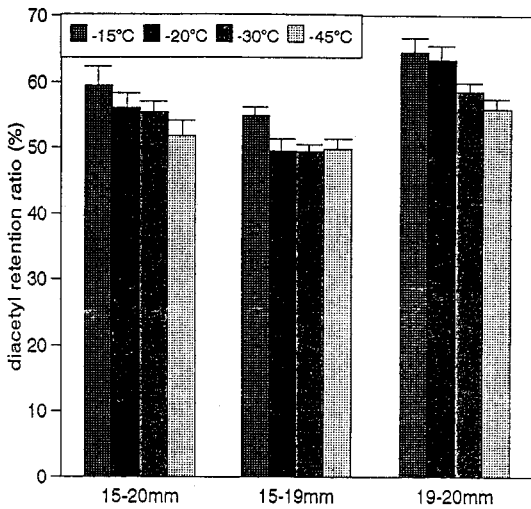


Fig. 8. Diacetyl retention ratio 15~20, 15~19, 19~20mm part of freeze-dried sample after freezing at 4 different temperatures.

반면에 시료의 15~20mm 부분에서는 diacetyl 함량이 다시 크게 증가하였는데 이러한 현상을 규명하기 위하여 시료의 15~20mm 부분에서 20mm표면으로부터 1mm를 수평절단하여 15~19mm와 19~20mm부분에서의 diacetyl 함량을 측정 한 결과, 15~19mm 매트릭스에 비하여 시료의 표면을 이루는 19~20mm 부분에서 diacetyl 함량이 높은 것으로 나타났다(Fig. 8). 두 부분의 diacetyl 함량을 합하여 평균하면 15~20 mm부분의 총 함량과 대략적으로 일치함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 크게 2가지 원인에 기인한다고 볼 수 있다. 첫째 원인으로서는 동결과정에서 젤라틴 겔 표면에 용질의 농축현상을 들 수 있다. 즉, 동결이 진행되면서 얼음-용액의 계면에 따라 상단부위에 농축된 용질이 축적되어 시료의 윗표면에 형성된다고 보고된(23~26) 결과들과 비교 설명할 수 있다. 이는 용질의 초기 조성 과 동결조건에 따라 bulk 시료는 그 표면에 고도로 농축된 용액 층을 갖게 되어 동결 건조 되었을 때 많은 양의 diacetyl을 포집하는 것으로 사료된다. 두 번째 원인으로서는 동결 건조시 표면경화현상을 들 수 있다. 건조 과정이 시작되면서 표면에 존재하는 얼음 결정체는 승화되고 그 공극은 물분자의 이동 통로로 활용됨을 알 수 있다. 그러나 오랜 건

조과정에서 표면은 구조적인 변화를 갖게 되어 공극의 간격이 작아지는 수축현상이 일어난다. 이러한 현상은 탄수화물보다는 단백질이 함유된 시료에서 강하게 일어나는데 젤라틴 역시 단백질이므로 건조과정 중 이러한 현상이 나타나는 것으로 사료된다.

상대습도에 따른 향미물질함량 변화

동결 건조된 젤라틴을 20°C에서 상대습도가 다른 포화염용액이 담긴 용기(11.31%, 33.07%, 59.14%, 85.11%)에 넣어 0, 6, 12, 24, 48시간후에 diacetyl 함량을 측정하였다 상대습도 11.31%에서 저장된 시료는 diacetyl의 함량이 시간에 따라 약간 감소한 반면 상대습도가 높은(85.11%) 용기에 저장된 시료는 저장 초기에 이미 그 양이 크게 낮아졌다(Fig. 9). 결과적으로 상대습도가 낮을수록 보존되는 향미물질의 함량은 증가하였으며 상대습도가 높을수록 시료에 보존되는 향미물질의 함량은 크게 감소하였다. 특히 83.11%의 상대습도에서 저장된 시료의 경우 6시간 저장된 후 시료의 향미물질 함량은 초기시료에 비해서 27% 수준까지 내려갔다. 이러한 결과는 Senoussi(27) 등의 분무 건조된 우유의 저장 동안 diacetyl 손실은 상대습도에 의존한다는 보고와 일치하였다.

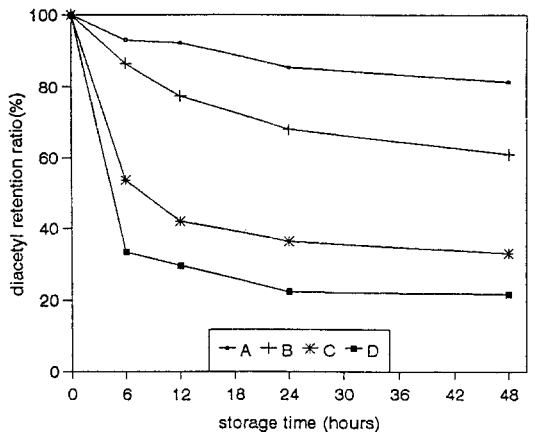


Fig. 9. The change of diacetyl retention ratio during storage at 20°C in 4 different relative humidities (RH).

- A : Relative humidity 11.31%
- B : Relative humidity 33.07%
- C : Relative humidity 59.14%
- D : Relative humidity 85.11%

상대습도가 높은 환경에서 보존중에 diacetyl 함량이 낮아지는 것은 젤라틴 분자들과 향미물질간의 수소결합이 물분자와 치환되면서 향미물질이 유리되어 휘발하기 때문이라고 사료된다.

요 약

본 실험은 동결조건이 얼음결정체의 크기와 향미물질 보존에 미치는 영향을 조사하고 그 메카니즘을 규명하고자 실시하였다. 본 실험은 자체제작된 동결건조기를 이용하여 다음의 동결온도(-45℃, -30℃, -20℃, -15℃)에서 diacetyl(2mg/ml)이 함유된 2% 젤라틴 겔(ϕ 80×20mm)을 Neumann's model 방식으로 동결시킨 후 건조시켰다. 위의 조건하에서 동결속도 및 동결건조 중 온도와 압력변화를 측정하였다. 동결건조된 젤라틴은 시료하단으로부터 0~5, 5~10, 10~15, 15~20mm부분을 수평절단한 후 공극의 크기와 diacetyl 함량을 측정하였고, 각각 다른 상대습도하에서 저장시간에 따른 diacetyl 함량변화도 측정하였다. 보존된 diacetyl 함량은 높은 온도에서 동결된 시료보다 낮은 온도에서 동결된 시료에서 낮았으며, 부위별로는 0~5, 15~20, 5~10, 10~15mm순으로 보존된 diacetyl 함량이 높았다. 또한 15~20mm 부분에서 diacetyl 함량이 높은 이유는 19~20mm 부분의 diacetyl 함량이 높았기 때문으로 나타났다. 상대습도가 높은 용기에 저장된 동결건조시료에서는 diacetyl 함량은 상당히 많이 감소되었으나 상대습도가 낮은 용기에 저장된 동결건조시료에서는 낮은 diacetyl 함량의 감소를 보였다. 본 실험의 결과는 식품의 동결건조시 향미물질 함량을 효과적으로 보존하기 위해서는 완만동결하여야 하고 얼음결정의 성장형태 뿐만 아니라 용질의 분자적인 측면에 영향을 받는다는 것을 나타내고 있으며 낮은 상대습도에서 저장하는 것이 가장 우수하다는 것을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 연구비지원에 의해 수행되었음에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 황수진. : 동결건조식품시장, 동결. 식품과 위생. 10, 36 (1995).
2. Kochs, M., Koerber, Ch., Nummer, B. and Heschel, I. : The influence of the freezing process on vapour transport during sublimation in vacuum-freeze-drying. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 34 (9), 2395 (1991).
3. Flink, J.M. : The influence of freezing conditions on the properties of freeze dried coffee. In *Freeze Drying and Advanced Food Technology* (Edited by Goldblith S.A., Rey L. and Rothmayr W. W.). Academic Press, New York, (1975).
4. McPeak, D.W., Idziak, E. and Symrl, T.G. : The effect of freezing rate on the retention of volatile fatty acids during freeze drying of solutions containing high molecular weight solutes. *Can. Inst. Fd. Sci. Technol. J.*, 20, 176 (1987).
5. Koerber, Ch. : Phenomena at the advancing ice-liquid interface: solutes, particles and biological cells. *Q. Rev. Biophys.*, 21, 229 (1988).
6. Franks, F. : Improved freeze-drying: an analysis of the basic scientific principles, *Process Biochem.*, 24, III-VII. (1989).
7. Flink, J.M. and Geji-Hansen, F. : Retention of organic volatiles in freeze-dried carbohydrate solutions: Microscopic observations. *J. Agr. Food Chem.*, 20, 691 (1972).
8. Flink, J.M., Geji-Hansen, F. and Karel, M. : Microscopic investigations of the freeze drying of volatile-containing model food solutions. *J. Food Sci.*, 38, 1174. (1973).
9. Flink, J.M. and Karel, M. : Mechanisms of retention of organic volatiles in freeze-dried systems. Presented at the AIChE Meeting, Nov. at Wash-

- ington D. C. (1969).
10. Flink, J.M. and Karel, M. : Retention of organic volatiles in freeze-dried solutions of carbohydrates. *J. Agr. Food Chem.*, 18(2), 295 (1970).
 11. Flink, J.M. and Karel, M. : Effects of process variables on retention of volatiles in freeze drying. *J. Food Sci.*, 35, 444 (1970).
 12. Flink, J.M. and Labuza, T.P. : Retention of 2-propanol at low concentration by freeze-drying carbohydrate solutions. *J. Food Sci.*, 37, 617 (1972).
 13. Thijssen, H.A.C. and Rulkens, W.H. : Effect of freezing rate on rate of sublimation and aroma retention in freeze drying. In "Recent Developments in Freeze Drying. Part Thermodynamic Aspects of Heat and Mass Transfer" Bull. II Annex 1969-4, International Institute of Refrigeration. 99 (1969).
 14. Rulkens, W.H. and Thijssen, H.A.C. : Retention on volatile compounds in freeze drying slabs of malto-dextrin. *J. Food Technol.*, 7(1), 79 (1972).
 15. Thijssen, H.A.C. : Prevention of aroma losses during drying of liquid foods. *Dechema-Monographien*. 70, 353. 1972.
 16. Paeackkoenen, K. and Mattila, M. : Processing, Packaging, and Storage effects on quality of freeze-dried strawberries. *J. Food Sci.*, 56(5), 1388 (1991).
 17. Kompany, E. and Rene, F. : A note on the freeze-drying conditions for improved aroma retention in cultivated mushrooms (*Agricus-Bisporus*). *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. 28(2), 238 (1995).
 18. Joubert, E. : Chemical and sensory analysis of spray- and freeze-dried extracts of rooibos tea (*Aspalathus linearis*). In. *J. Food Sci. and Technol.*, 25, 344 (1990).
 19. Merck Index. : Eleventh edition. p. 2946 (1989).
 20. AOAC : Methods 978.11. Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC. Chap. 27. p 7 (1995).
 21. Min, S.G., Lee, C.H. and Kim, C.J. : Measurement of water vapor adsorption isotherm of beef using COST-90 system. *Korean J. Food Sci. Resour.*, 16 (2), 200 (1996).
 22. Wollhoefer, K., Koerber, Ch., Scheiwe, M.W. and Hartmann, U. : Unidirectional freezing of binary aqueous solutions : an analysis of transient diffusion of heat and mass. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 28, 761 (1972).
 23. Ho, N.F. and Roseman, T.J. : Lyophilization of pharmaceutical injections: theoretical physical model. *J. Pharm. Sci.*, 68, 1170 (1979).
 24. Nakamura, K., Kumagai, H. and Yano, T. : Effect of freezing conditions on freeze drying rate of concentrated liquid foods. *Fd. Engng. Process Appl. Transp. Phenom.*, 1, 445 (1986).
 25. Quast, D.G. and Karel, M. : Dry layer permeability and freeze-drying rates in concentrated fluid systems. *J. Food Sci.*, 33, 70 (1968).
 26. Kochs, M., Schwindke, P. and Koerber, Ch. : A microscope stage for the dynamic observation of freezing and freeze-drying in solutes and cell suspensions. *Cryo-Letters*. 12, 401 (1989).
 27. Senoussi, A., Dumoulin, E.D. and Berk, Z. : Retention of diacetyl in milk during spray-drying and storage. *J. Food Sci.*, 60(5), 894 (1995).