KOREAN J. FOOD SCI. ANI. RESOUR.
Vol. 18. No. 2, pp. 164~175(1998)

모델 시스템에서 동결속도에 따른 얼음 결정체의 크기 및 동결건조속도의 변화

변명희 · 최미정 · 이 성* · 민상기**
건국대학교 축산대학 축산가공학과, *한서대학교 식품생물공학과,
**건국대학교 동물자원연구센터

Influence of Freezing Process on the Change of Ice Crystal Size and Freeze-Drying Rate in a Model 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 ice crystal size and freeze-drying rate. Our experiments were carried out with self-manufactured freeze-dryer. Gelatin gels (2 % w/w, ϕ 80×20 mm) were frozen unidirectionally (Neumann's model) from the bottom at −45, −30, −20, and −15℃ 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 and measured their pore sizes. Also freeze-drying rate(primary drying) is estimated by measuring the temperature of sample and pressure of vacuum chamber. During freeze-drying, profiles of pressure and temperature were shown constant tendency regardless of freezing temperature and we could expect the end-point of freeze drying by considering pressure and temperature together. In temperature profiles, the point which temperature increased significantly was observed during freeze-drying. There is no relationship between freezing temperature and drying rate of primary drying in our model system. As freezing temperature increased, ice crystal size(X*) which correspond to 63.2 % of cumulative frequency was increased and at the same freezing temperature ice crystal size(X*) was decreased with distance from the bottom of the sample. Freezing conditions have a strong influence on the quality of the final freeze-dried products in freeze-drying system.

Key words : freezing rate, ice crystal size, freeze-drying rate.

서 론

식품의 동결건조 원리는 식품 중에 동결된 고체상 수분(얼음)을 액체상으로 거치지 않고 기체상으로 상변화시켜, 즉 승화(sublimation)를 이용하여 건조하는 것이다. 승화는 물의 삼중점(0.01℃, 4.58 torr)이하에서 일어나며, 승화에 필요한 에너지(약 2834.5 kJ/kg)가 공급되어져야 한다. 일반적으로 식품의 동결건조는 3단계(상압하에서 동결, 진공상태에서 1차 건조, 2차 건조)를 거치게 된다. 즉, 식품은 동결된 후 진공이 가해지면서 주로 승화에 의해서 얼음이 수증기로 전환되는 1차 건조단계와 얼음이 존재하지 않는 시료에서 용질에 결합된 수분이 탈습되는 2차 건조단계를 거쳐 건조된다. 따라서 동결건조과정은 동결중 형성되는 얼름의 입자 크기에 따라 좌우된다고 볼 수 있는데 이때 동결된 식품 내부에 형성되는 용질과 얼음의 기하학적인 분포는 용질의 고체화

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

방식 또는 조직, 동결방법에 따라 크게 달라진다. 또한 동결건조에서 동결과정은 최종 동결건조제품의 색, 풍미, 조직 등 품질에 상당한 영향을 미친다고 한다[1~4]. Ho와 Roseman[5]은 시료내에 collapse가 일어나지 않는다면 시료내부에 얼음결정이 있던 공간은 승화되는 수증기의 주요 이동통로가 된다고 보고하였다. 또한 Flink와 Karel[6]은 동결속도가 건조속도에 영향을 미친다고 하였으며, Park 등[7]은 압력과 열전달방식이 동결건조속도에 미치는 영향을 연구하여 압력이 높을수록 승화시간은 증가하며 열전달 방법으로는 전도 및 복사방식이 가장 좋다고 발표한 바가 있다. 이외에도 동결과정이 재수화나 동결건조과정 중 물질전달에 미치는 영향에 대하여 이론적인 연구[5,8~11]와 실험적인 연구[12~18]등이 수행되었다. 이와 같이 동결과정은 동결건조에서 최종적으로 생산되는 동결건조제품의 품질 및 동결건조시간에 매우 큰 영향을 미친다고 하였다. 따라서 본 실험의 목적은 동결건조 시스템에서 동결속도가 얼음결정체의 크기와 동결건조속도에 미치는 영향을 규명하는 데 있다.

재료 및 실험방법

동결건조기 제작

본 실험에서는 실험의 목적에 부합되도록 냉동장치와 건조장치를 일체형으로하여 동결과정이 항상 한 방향(아래→위)으로 진행될 수 있는(Neumann's model) 동결건조기를 자체 제작하였다(Fig. 1). 본 동결건조기는 진공펌프(KVC-18, Kinney, USA), 진공게이지(thermocouple type, Model 924, Terranova, USA), 저온 항온수조 1 (FP80-MS, Julabo, Germany), 저온 항온수조 2 (RBC-11\s, Je-

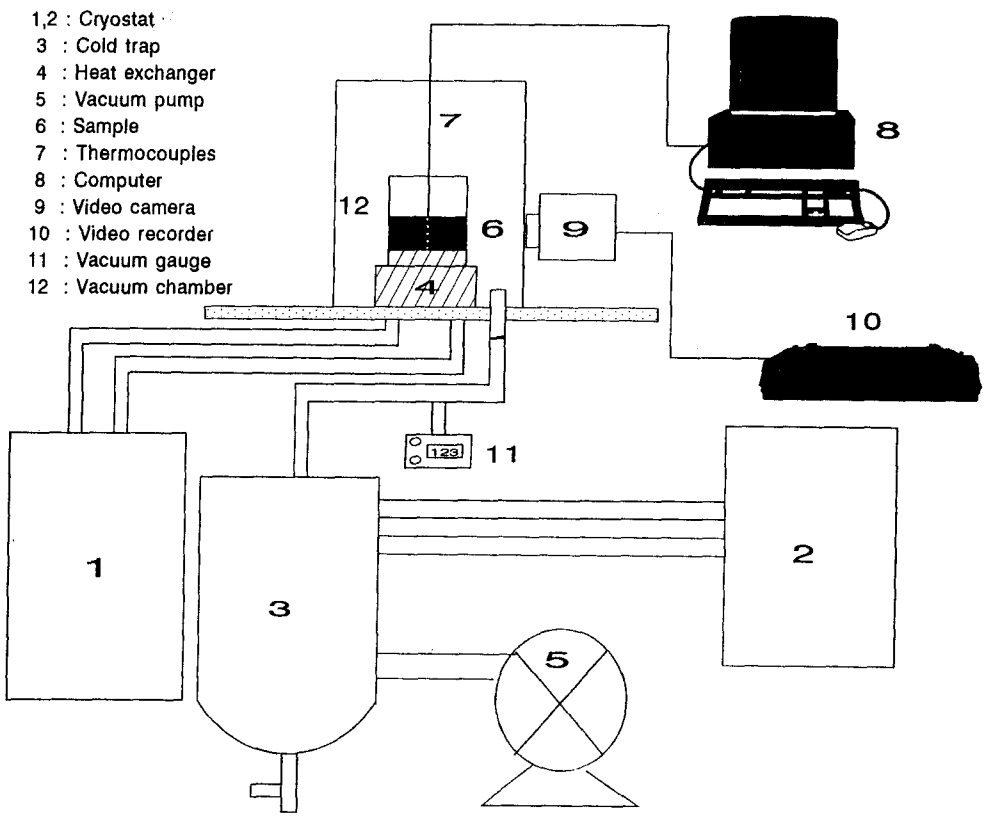

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for freezing and freeze-drying.

ioTech., Korea), 실험의 목적에 맞게 제작된 열교환기(ϕ 80mm, Copper), 자체제작된 응축기(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. 또한 본 시스템은 응축기의 온도를 −65℃까지 낮춤으로써 동결건조의 driving force인 시료표면과 응축기 사이의 수증기압 차이를 크게 할 수 있도록 제작되었다.

시료의 준비

증류수 245 ml과 젤라틴(Shinyo Pure Chemicals Co., Japan) 5 g을 둥근 플라스크에 넣고 중탕가열하여 2% 젤라틴 용액을 제조하여 실온에서 냉각시킨 후 사용하였다. 동결건조기에서 젤라틴 겔(ϕ 80× 20mm)을 −45℃, −30℃, −20℃, −15℃로 동결시킨 후 진공을 적용시켰다. 건조의 시작점에서 열교환기의 온도는 −5℃로, 응축기의 온도는 −65℃로 고정시키고 동결건조동안의 압력은 0.1~0.001 torr로 하여 20~30시간 동안 동결건조시킨 후 시료로 사용하였다. 동결건조는 각각의 동결온도별로 동일한 조건하에서 3회 반복 실시하였다.

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. 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.

2) 압력 측정

동결된 젤라틴 용액으로부터 승화된 수증기의 양을 간접적으로 측정하기 위하여 진공챔버와 응축기 사이에 디지탈 진공 게이지를 장착하였다. 건조시간에 따른 진공도 변화는 초기 10분까지는 매 1분 간격, 120분까지는 매 10분 간격, 500분까지는 매 60분 간격 그리고 건조의 마지막 단계에서는 매 100분 간격으로 압력을 측정하였다.

3) 동결속도 측정

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

4) 동결건조 속도 측정(1차 건조)

동결된 젤라틴 겔은 진공하에서 얼음이 승화되면서 동결층과 건조층의 경계면이 생기게 된다. 이 경계면은 동결건조가 진행됨에 따라 동결방향과 반대로 진행된다. 시료 각 부위의 건조속도는 온도의 변화에 의해서 측정하였다. 즉 건조의 시작점으로부터 온도센서가 설치된 시료 한 부분의 온도가 급격히 상승하는 점까지 걸린 시간을 측정하여 동결건조 속도로 나타내었다. 또한 열교환기로부터 0.5mm 떨어지고 시료의 중심에 위치한 센서의 온도가 급격히 증가하는 점까지의 건조시간을 전체 시료의 동결건조(1차건조) 속도로 나타내었다.

5) 얼음결정체의 크기 측정

젤라틴 겔을 −45℃, −30℃, −20℃, −15℃에서 동결시키면 동결속도에 따라 젤라틴 겔 내부에 형성되는 얼음결정체의 크기가 달라지고 동결건조과정중 collapse 현상이 일어나지 않는다면 승화에 의하여 얼음결정체가 있었던 자리에 공극이 형성된다. 본 실험에서는 동결건조된 시료의 공극 직경을 얼음결정체의 크기로 간주하고 이 공극의 크기를 측정하였다. 동결건조된 시료를 5mm 간격으로 수평으로 절단하여 5mm, 10mm, 15mm, 20mm 부위를 카메라(PM-C35, Olympus, Japan)가 부착된 현

미경(MBC-10, Russia)을 이용하여 관찰하였다. 각각의 부위에서 400개 이상의 공극을 촬영한 후 Image Analysis System[26]을 이용하여 공극의 크기를 분석하였다. 얼음결정체는 대부분 구형과 타원형을 나타내고 있어, 본 실험에서는 얼음결정체 크기를 2 halfs ellipse의 형태로 산출한 후 구형 입자로 재환산하여 얼음결정체의 실제 크기에 상응하는 얼음결정체 크기로 나타내었다. 얼음결정체의 분포도와 통계적 분석은 Profi-Particle-Manager program과 Excel program을 이용하였다.

결과 및 고찰

동결건조과정 중 온도와 압력의 변화

동결건조는 수분의 삼중점 이하에서 일어나기 때문에 건조기의 진공도는 4.58 torr 이하로 유지되어져야만 한다. Lombrana 등[26]은 동결건조동안 압력은 열전달과 물질전달에 간접적으로 영향을 미치는데 압력이 낮은 때는 낮은 승화온도를 가지게 되며 건조된 시료의 열전도도는 감소하고 압력이 높아지면 물질확산은 증가한다고 보고하였다. 또한 진공챔버안의 압력은 승화온도를 조절하고 수증기 제거속도에 영향을 미치는 물질전달계수를 변화시켜 건조속도에 큰 영향을 미치며, Park 등[7]은 압력이 높을수록 승화시간은 증가한다고 보고하였다. Litchfield 등[27]은 압력을 주기적으로 변화시킴으로써 건조시간이 상당히 감소됨을 제시하였다. 본 실험에서는 2% 젤라틴 겔을 −45℃, −30℃, −20℃, −15℃에서 동결시키고 진공챔버에 진공이 적용된 후부터 시간에 따른 압력의 변화를 나타내었다(Fig. 2). 본 실험의 결과 동결건조동안 시간에 따른 압력변화는 동결온도에 관계없이 유사하였다.

진공챔버안에 진공이 적용되면 초기에 압력은 급격하게 강하되어 약 40분 정도가 지나면 동결온도에 따라서 약간의 압력차이는 있으나 일정시간 동안 압력이 일정하게 유지되었다. 이러한 현상은 승화되는 얼음의 양이 일정하고 승화가 일어나는 면적이 넓고 건조된 층에서 승화된 수증기가 모세관을 통해 이동할 때 받는 저항이 거의 일정하기 때문이라고 사료된다. 또한 시료용기와 접촉된 부분의 건조가 빠르게 진행됨을 알 수 있었는데, 이는 외부로부

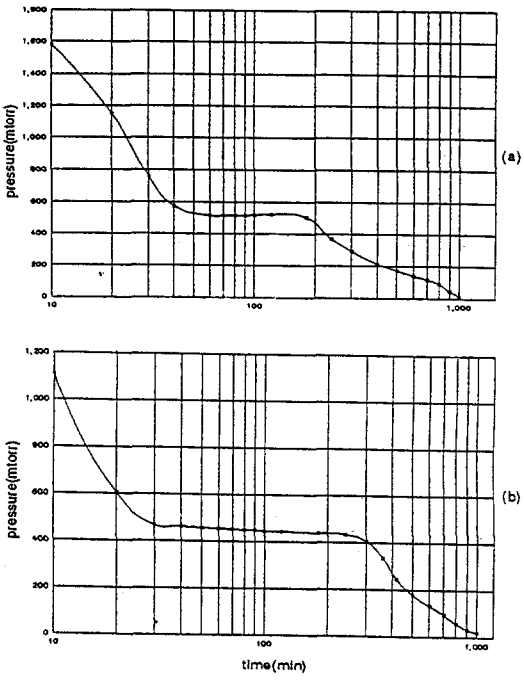

Fig. 2. Profiles of pressure during freeze drying after freezing at −15℃(a) and −45℃ (b).

터의 복사와 전도에 의해 열이 공급되어 승화되는 얼음의 양이 많기 때문이라고 사료된다. 이러한 결과는 건조의 초기단계에서 승화면이 용기의 옆면에서 좀 더 빠르게 진행되어 용기 밑부분에 도달한다고 보고한 Lombrana 등[67]의 결과와 일치하였다. 높은 온도에서보다 낮은 온도에서 동결된 시료가 압력이 일정하게 유지되는 시간은 길었고 유지되는 압력도 낮았다. 따라서 동결건조의 초기에는 승화되는 수증기의 양이 많고 일정하다고 결론지을 수 있으며, 승화되는 얼음의 양이 많다는 것은 건조시간이 빠르다는 것을 의미한다. 또한 일정하게 유지되던 압력이 시간이 지남에 따라 급격히 떨어지는데 이것은 승화된 수증기가 건조층의 미세통로를 통과하는데 받는 저항, 즉 승화면적의 감소와 건조층의 열전도도가 낮아져 승화에 필요한 승화에너지의 전달이 감소되는데 기인하는 것으로 사료된다. 여기서 승화된 수증기가 동결과정 중 생성된 얼음결정체가 존재하던 자리에 생긴 미세통로를 따라 이동하게

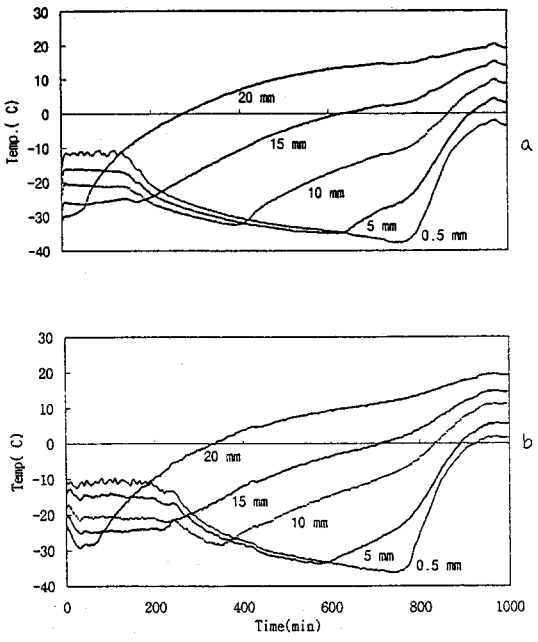

Fig. 3. Profiles of temperature at 0.5, 5, 10, 15 and 20 mm position of samples from bottom frozen at −15℃(a) and −20℃(b) during freeze drying.

되는데, 건조층의 두께가 증가할수록 수증기가 건조층을 통과하면서 건조된 용질의 표면에 더 많이 흡착되어 수증기가 이동하는데 받는 저항이 커진다고 볼 수 있다. 건조된 시료에서 용질의 온도가 공융점 이상으로 상승하거나 얼음이 승화하지 못하고 습도가 증가하면 형성된 다공성 조직의 공극이 붕괴되거나 용해되는 현상이 일어나며 미세통로를 막는 collapse가 일어나면 수증기의 이동이 제한되어 건조속도는 상당히 느려진다[28]. 이러한 경우에도 압력은 계속해서 낮아지지만 수증기나 수분이 이동할 수 있는 통로가 막히게 되어 시료의 건조는 일어나지 않기 때문에 압력만으로는 동결건조의 종말점을 결정하지 못하고 시료내의 온도변화와 상호비교하여 건조의 완료점을 결정할 수 있었다.

압력이 완만하게 낮아지다가 다시 급속히 강하하는 점은 시료내의 동결된 얼음의 승화가 끝나는 지점, 즉 1차 건조가 끝나는 지점으로 사료되며 이것은 동결건조동안의 온도변화(Fig. 3)와 비교할 때 거의 일치하였다. 1차 건조가 종료된 후 승화된 수증기가 젤라틴 매트릭스에 흡착되어 있으므로 탈습단계를 통해 수증기를 제거하는 2차 건조가 필요하다. 2차 건조과정 중의 압력은 1차 건조의 종말점보다는 크게 낮아지는데, 이는 승화에 의해 생성되는 수증기보다는 탈습에 의해 제거되는 수증기의 양이 적기 때문이라고 사료된다.

동결건조과정 중 온도의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 건조의 시작점에서 열교환기의 온도를 −5℃로 고정하였을 때 열교환기로부터 가까운 지점의 온도는 급속히 올라가는 반면 열교환기로부터 거리가 가장 먼 곳의 온도는 그대로 유지되거나 낮아졌다. 이는 챔버내의 압력이 낮아져 승화온도가 낮아지기 때문이라고 사료된다. 또한 0.5mm, 5mm, 10mm 지점의 온도도 열교환기 온도가 −5℃임에도 불구하고 동결건조가 진행됨에 따라 낮아지는 것도 같은 이유 때문이라 사료된다. 시료의 표면부터 승화가 일어나 시료내의 얼음-건조층의 경

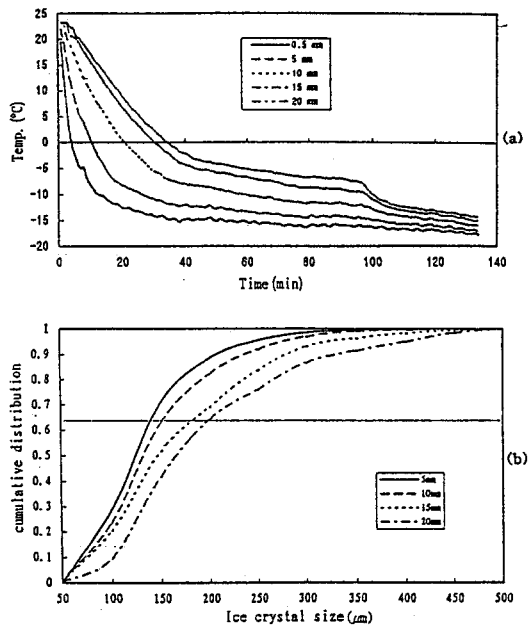

Fig. 4. a) Freezing curves for 2% gelatin gel at −15℃, obtained by 5 themocouples. b) Cumulative distribution of ice crystal size in freeze-dried sample after freezing at −15℃.

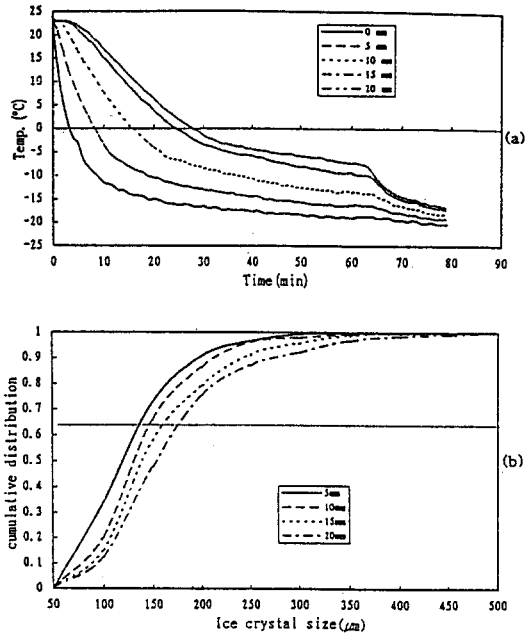

Fig. 5. a) Freezing curves for 2% gelatin gel at −20℃, obtained by 5 themocouples b) Cumulative distribution of ice crystal size in reeze-dried sample after freezing at −20 ℃.

계면이 시료의 상단에서 하단으로 진행되면서 시료가 건조된다. 건조가 진행됨에 따라 시료의 각 부분온도가 상승하는데, 이는 얼음이 완전히 승화되어 그 부분의 1차 건조가 완료되어 건조층이 형성되어 열전도도가 크게 낮아졌기 때문에 같은 양의 에너지가 공급되어도 열전달이 지연되어 그 부위의 온도가 급격히 증가하는 것으로 사료된다. 또한 건조가 가장 늦게 진행되는 시료의 가장 하단부분이 온도가 가장 낮았다. 이는 1차 건조의 마지막 단계의 압력이 매우 낮기 때문이라 사료된다. 동결건조가 진행되는 동안 시료의 상단부분 온도가 하단부분 온도보다 서서히 증가하는 것은 시료의 하단부분에서 승화된 수증기에 기인하는 것으로 사료되며, 시료의 하단부분에서 2차 건조에 소요되는 시간이 시료의 상단부분과 비교할 때 상당히 짧았다. 이것은 시료의 상단부분이 1차 건조가 끝난 반면 하단부분이 1차 건조가 진행되고 있어 시료전체로는 1차 건조와 2차 건조가 동시에 진행되기 때문에 상단부분은 승화되

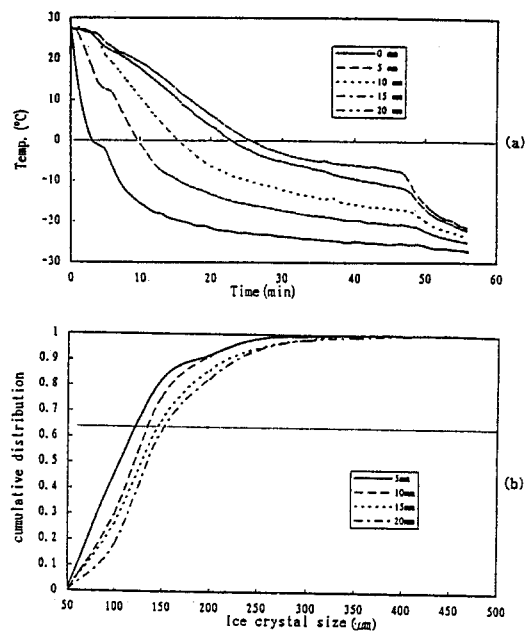

Fig. 6. a) Freezing curves for 2% gelatin gel at −30℃, obtained by 5 themocouples b) Cumulative distribution of ice crystal size in freeze-dried sample after freezing at −30 ℃

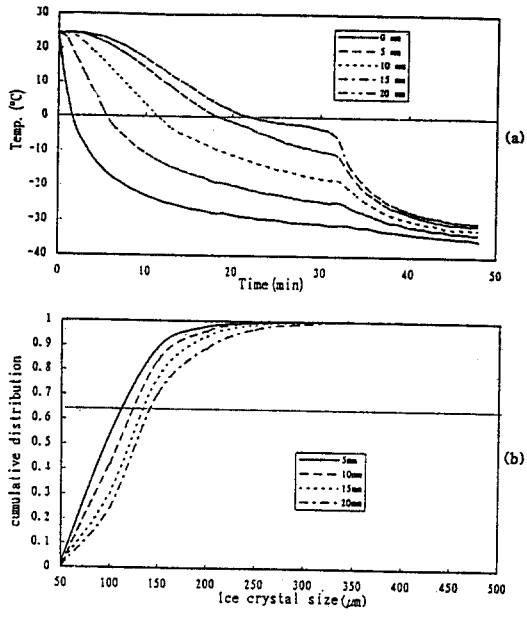

Fig. 7. a) Freezing curves for 2% gelatin gel at −45℃, obtained by 5 themocouples. b) Cumulative distribution of ice crystal size in freeze-dried sample after freezing at −45 ℃.

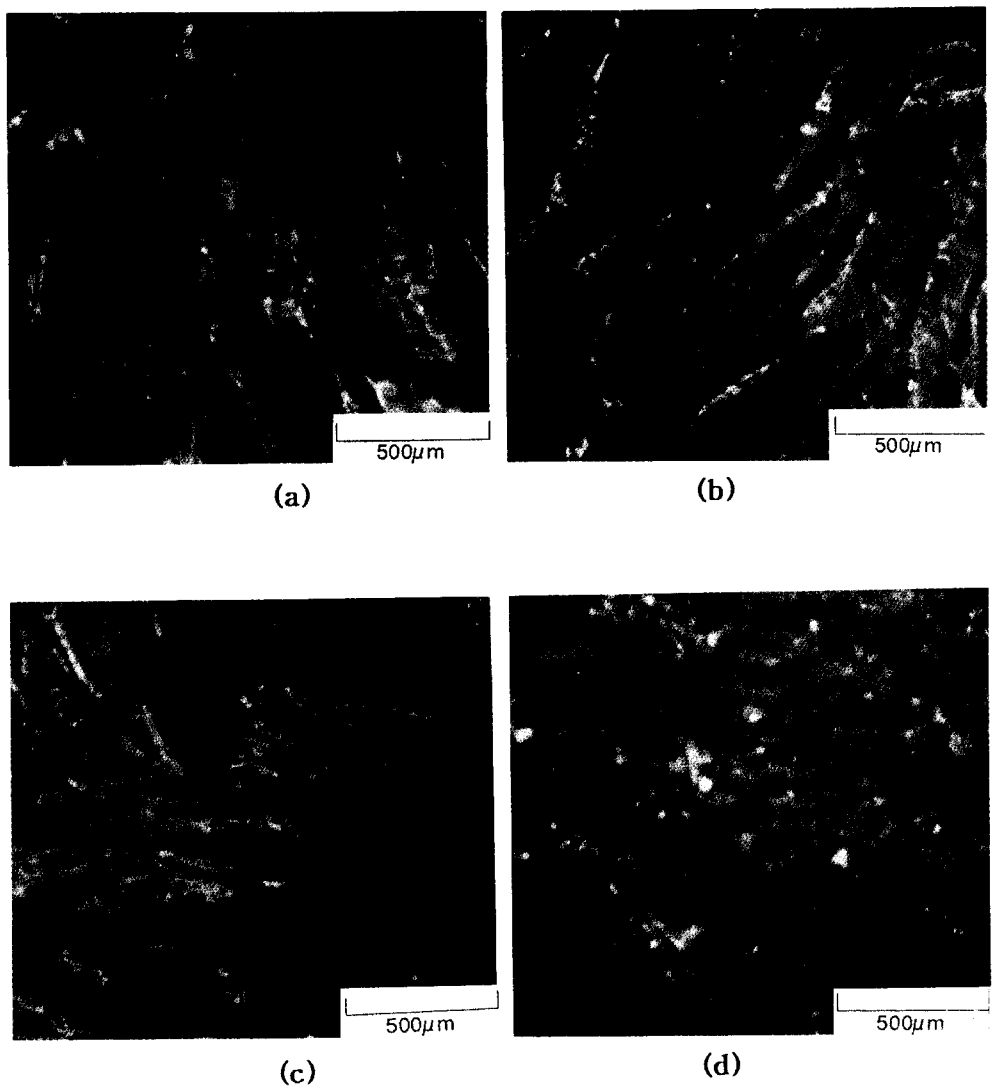

Fig. 8. Photographs of ice crystal at 15mm from bottom of freeze-dried samples after freezing at −15℃(a), −20℃(b), −30℃(c), −40℃(d).

는 수증기로 인하여 온도가 상당히 느리게 상승하고, 시료의 하단부분은 열교환기로부터 열이 빠르게 전달되기 때문에 온도가 상당히 빨리 상승하기 때문이라고 사료된다.

동결속도에 따른 건조속도의 변화

본 실험에서의 동결건조속도는 1차 건조까지의 시간으로 정의하였다. 따라서 동결건조동안 시료의 온도변화로 1차 건조의 완료점과 시료의 가장 하단부분이 0℃이상이 되는 2차 건조의 종말점을 예측할 수 있었다(Fig. 3). 그러나 동결건조의 종말점을 결정하는 것은 압력이나 온도 변화 하나만으로 예측하는 것보다는 온도변화와 압력변화를 조합하여 비교하는 것이 동결건조의 종말점을 예측할 수 있었다. −45℃, −30℃, −20℃, −15℃ 동결온도에 따른 1차 건조의 완료점은 동결건조 중에 건조시료안에서 collapse가 일어나지 않았다는 전제하에서 동결온도가 낮아짐에 따라 1차 건조의 완료점에 이르는 시간은 오래 걸렸다(Fig. 3).

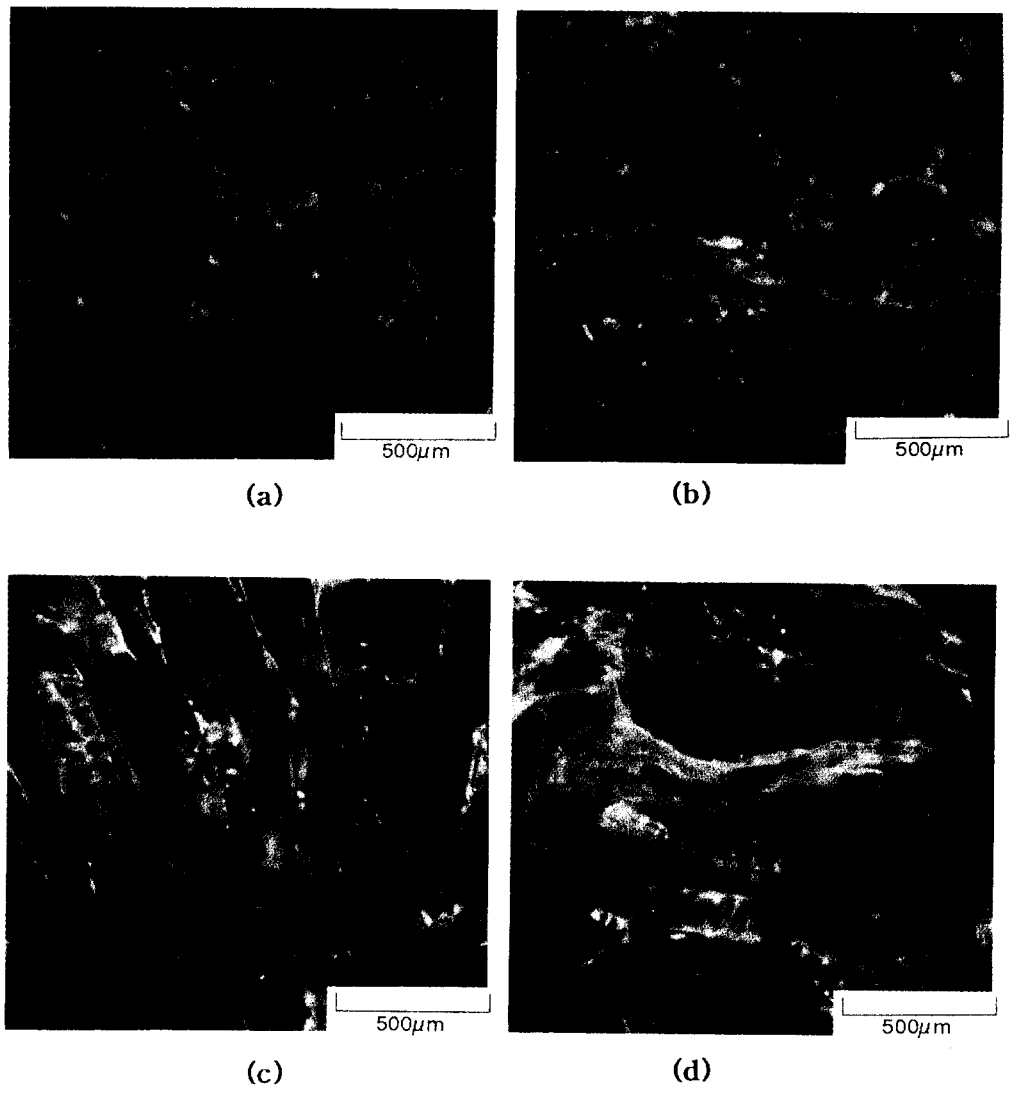

Fig. 9. Photographs of ice crystal at 5(a), 10(b), 15(c), 20mm(d) from bottom of freeze-dried sample after freezing at −15℃.

−15℃에서 동결한 시료의 경우 20mm 위치에서 0℃에 도달하는데 약 180분이 걸린 반면, −20℃에서 동결한 경우 220분 정도로 나타났다. 또한 15mm의 위치에서도 동결온도간 차이를 발견할 수 있었다. 이러한 현상은 일반적으로 동결속도가 빠르면 상대적으로 작은 크기의 얼음입자가 형성되어 승화된 수증기가 미세공간을 통과하는 데 많은 저항을 받게 되므로 나타난다고 사료되는데 Flink와 Karel[29]은 완만동결이 일반적으로 동결건조속도를 빠르게 한다고 보고하였으며, Kuprianoff[30]도 서서히 동결된 시료는 큰 얼음결정체를 생성하여 동결건조속도를 증가시킨다는 결과와 일치함을 알 수 있었다.

동결속도에 따른 얼음결정체 크기의 변화

많은 연구자들은 동결속도가 증가함에 따라 동결식품에서 얼음결정체의 크기가 감소한다는 것을 실험적으로 연구하였다[19~24]. Luyet와 Rapatz[19]는 동결온도가 낮아짐에 따라 50

% polyvinylpyrrolidone(PVP) 용액안에 형성되는 얼음 결정체의 수는 증가하고 크기는 감소한다고 보고하였고, Luyet[20]는 동결건조된 우육에서 얼음 결정체에 대한 동결의 효과를 연구하여 급속동결에서는 얼음 결정체의 평균크기가 2μm 정도인 반면 아주 느린 동결은 약 150μm 크기의 얼음결정이 형성되었다고 보고하였다. Farkas와 Singh[24]는 동결속도가 빠르면 동결건조 가금육에서 공극크기는 작아졌다고 보고하였다. 젤라틴 겔을 −45℃, −30℃, −20℃, −15℃에서 동결시킬 때 각 부위별 온도변화(Fig. 4a, 5a, 6a, 7a)와 형성된 얼음 결정체의 크기분포(Fig 4b, 5b, 6b, 7b)를 각각 나타내었다. 동결속도가 느리고 열교환기로부터 거리가 멀어질수록 얼음 결정체 크기는 증가하였고 얼음 결정체 크기 분포도는 완만하게 되면서 우측으로 이동함을 알 수 있었다. 젤라틴 매트릭스 15mm에 생성된 얼음 결정체 크기를 각각의 동결온도와 비교하여 나타내었다(Fig. 8). 동결온도가 높을수록 상대적으로 형성된 얼음 결정체는 커지며 동결온도가 낮아질수록 얼음 결정체 크기가 작아짐을 알 수 있었다. 이것은 또한 동결속도와도 상관관계를 나타내는데(Fig. 9) 동결과정이 빠르게 진행되는 시료의 하단부분은 얼음 결정체가 매우 작은 반면 상단부분으로 갈수록 동결과정이 완만하게 진행되어 얼음 결정체가 커졌다.

본 실험은 시료의 동결이 한 방향으로만 이루어지도록 설계되었기 때문에 얼음 결정체의 성장은 열교환기에서 시료의 상단부분으로 진행되기 때문에 매트릭스 내부에 가늘고 긴 채널을 형성하게 되며 이러한 채널은 승화과정에서 물분자들의 이동통로임을 알 수 있다. 또한 각각의 동결온도에서 부위별로 측정된 얼음 결정체의 크기와 분포도를 수학적인 상관관계로 나타내기 위하여 RRSB-방정식을 도입하였다. DIN 66145에 따른 RRSB(Rosin, Rammler, Sperling and Bennet)-방정식은 다음과 같이 전개된다.

$$\ln\ln\left[\frac{1}{1-Q_0(X)}\right] = m \cdot (\ln X - \ln X^*) \quad \text{(Eq. 1)}$$

$Q_0(X)$: 입자의 크기(X)에 따른 누적돗수 분포도

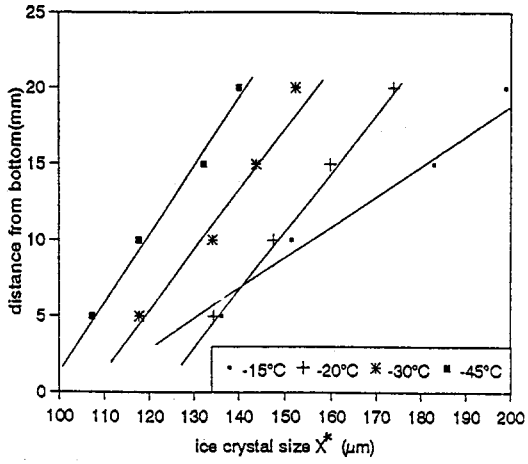

Fig. 10. The change of ice crystal size(X^*) as a function of distance from sample bottom at 4 different freezing temperatures. X^* : Ice crystal size of 63.2% in cummulative distribution

X^* : 누적돗수 63.2%에 해당하는 입자의 크기(μm)

m : RRSB-방정식 상수 (기울기)

본 실험에서 각각의 동결온도에서 얼음 결정체의 크기와 분포도를 RRSB-방정식을 이용하

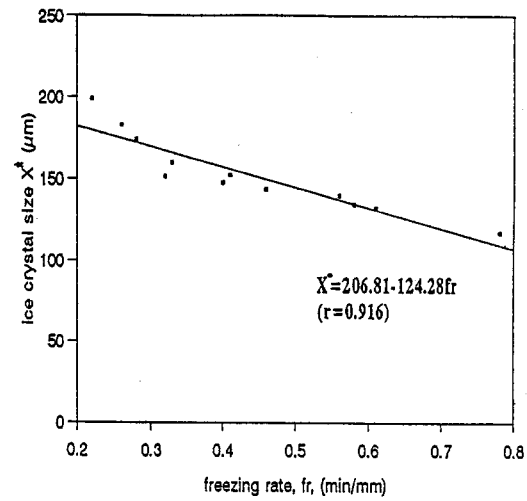

Fig. 11. Ice crystal size X^* (μm) versus freezing rate, fr(mm/min) in freeze-dried sample.

Table 1. Size, slope, standard deviation and correlation coefficient of ice crystal data as a function of distance from bottom in frozen 2% gelatin solution at 4 different freezing temperature

Freezing temp.	Distance from bottom	X^*(μm)	m	a	S.D.	r
−15℃	5 mm	136.22	2.972	−0.425	2.6145	0.9606
	10 mm	151.34	1.818	0.145	0.9670	0.9919
	15 mm	182.85	2.731	−0.345	2.2982	0.9666
	20 mm	198.75	1.983	0.006	1.1189	0.9807
−20℃	5 mm	134.50	1.798	0.287	0.8976	0.9943
	10 mm	147.54	2.020	0.153	1.0818	0.9849
	15 mm	159.80	2.003	0.047	1.1269	0.9838
	20 mm	173.80	1.989	0.001	1.1226	0.9804
−30℃	5 mm	117.75	2.269	−0.165	1.9718	0.9725
	10 mm	134.30	1.871	0.270	1.0007	0.9859
	15 mm	143.76	2.711	−0.436	2.2804	0.9845
	20 mm	152.25	2.033	0.100	1.0881	0.9853
−45℃	5 mm	107.20	2.596	0.122	2.0527	0.9834
	10 mm	117.60	2.939	−0.348	2.5330	0.9609
	15 mm	132.25	2.941	0.029	2.4150	0.9823
	20 mm	140.05	1.956	0.007	1.0476	0.9841

X^* : Ice crystal size of 63.2% at accumulation frequency (μm)
m : RRSB-equation constant (slope)
a : Intercept of RRSB-equation
S.D. : Standard deviation
r : Correlation coefficient

여 상수 m을 구하였다. 그러나 상수 m의 값은 동결속도와 상관관계가 없음을 알 수 있었다 (Table 1). 각각의 동결온도에서 동결된 시료를 부위별로 수평절단하여 얼음결정체의 크기를 측정한 후 얼음결정체의 누적도수 중 63.2%에 해당하는 얼음결정체의 크기 X^*의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 동결온도가 높아짐에 따라 얼음결정체의 크기 X^*는 증가하였으며, 특히 −15℃에서 동결된 시료에서 각 부위별로 X^*값은 다른 동결온도보다 상당히 컸다. 또한 동일한 동결온도에서도 열교환기로부터의 거리가 멀어질수록 X^*가 증가하였다. 시료의 동결속도(mm/min)와 형성된 얼음결정체의 크기 X^*관계를 Fig. 11에 나타내었다.

$$X^* = 206.81 - 124.28 \cdot fr (r = 0.916) \quad \text{(Eq. 2)}$$

X^* : 얼음결정체의 크기(μm),
fr : 동결속도(mm/min)

동결속도가 증가함에 따라 얼음결정체의 크기는 유의성 있게 감소함을 알 수 있었다($P<0.001$).

요 약

본 실험은 동결조건이 얼음결정체의 크기와 동결건조속도에 미치는 영향을 조사하고자 실시하였다. 본 실험은 자체 제작된 동결건조기를 이용하여 다음의 동결온도(−45℃, −30℃, −20℃, −15℃)에서 2% 젤라틴 겔(ϕ 80×20 mm)을 Neumann's model방식으로 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 크기를 측정하였고, 동결건조(1차 건조) 속도는 시료의 온도와 진공챔버의 압력에 의해 측정되었다.

동결건조과정 중 온도와 압력은 시간에 따라

동결온도에 일정한 상관관계를 나타냈으며 온도와 압력을 함께 고려함으로써 동결건조의 완료를 예측할 수 있었다. 동결건조과정 중 급격한 온도의 상승이 관찰되었으며 이는 승화(1차 건조)의 완료를 뜻하며 이는 동결부위와 건조부위간의 상이한 열전도도에의 차이에서 기인한다고 사료된다. 또한 동결온도는 동결건조과정 중 1차 건조 완료점에 거의 영향을 미치지 못하였다. 동결온도가 높을수록 누적도수 중 얼음결정체의 크기(X^*)는 증가하였으며, 동일한 동결온도에서는 열교환기에 가까울수록 X^*은 작았다. 본 실험에서는 또한 동결속도가 건조속도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

감사의 말

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

참고문헌

1. 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).
2. 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).
3. Koerber Ch. : Phenomena at the advancing ice-liquid interface: solutes, particles and biological cells. *Q. Rev. Biophys.*, **21**, 229 (1988).
4. Franks, F. : Improved freeze-drying: an analysis of the basic scientific principles, *Process Biochem.*, **24**, Ⅲ-Ⅶ, (1989).
5. Ho, N.F. and Roseman, T.J. : Lyophilization of pharmaceutical injections: theoretical physical. model. *J. Pharm. Sci.*, **68**, 1170 (1979).
6. Flink, J.M. and Karel, M. : Effects of process variables on retention of volatiles in freeze drying. *J. Food Sci.*, **35**, 444 (1970).
7. Park, N.H., Kim, B.S. and Bae, S.C. : Prediction of sublimation drying time for carrot in freeze-drying. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **25**(4), 313 (1993).
8. Dyer D. F. and Sunderland J. E. : Bulk and diffusional transport in the region between molecular and viscous flow. *J. Heat Mass Transfer*, **9**, 519 (1966).
9. Dyer, D.F. and Sunderland, J.E. : Heat and mass transfer mechanisms in sublimation dehydration. *J. Heat Mass Transfer*, **90**, 379 (1968).
10. Lin, S. : An exact solution of the sublimation problem in a porous medium. *J. Heat Transfer*, **103**, 165 (1981).
11. Lin, S. : An exact solution of the sublimation problem in a porous medium, part Ⅱ-with an unknown temperature and vapor concentration at the moving sublimation front. *J. Heat Transfer*, **104**, 808 (1982).
12. MacKenzie, A.P. : Factors ffecting the transformation of ice into water vapor in the freeze-drying process. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **123**, 522 (1965).
13. Chauffard, F. : Microscopical examination of freezing and freeze-drying. *Nestle Res. News*, 1971, **78** (1971).
14. Flink, J.M. and Geji-Hansen, F. : Two simple freeze drying microscope stages. *Rev. Scient. Instrum.*, **49**(2), 269 (1978).
15. Pikal, M.J., Shah, S., Senior, D. and Lang, J.E. : Physical chemistry of freeze-drying : measurement of sublimation rates for frozen aqueous solutions by a microbalance technique. *J. Pharm. Sci.*, **72**, 635 (1983).
16. Nakamura, K., Kumagai, H. and Yano, T. : Effect of freezing conditions on fr-

eeze drying rate of concentrated liquid foods. *Fd. Engng. Process Appl. Transp. Phenom.*, 1, 445 (1986).
17. 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).
18. 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).
19. Luyet, B.J. and Rapatz, G. : Patterns of ice formation in some aqueous solution. *Biodynamica*, 8, 1 (1958).
20. Luyet, B.J. : Effect of freezing rate on the structure of freeze-dried materials and on the mechanism of rehydration. *Freeze-Drying of Foods*. F. Fisher(Ed.), National Academy of Sciences-National Research Council, (1962).
21. Riehle, U. and Hoechli, M. : The theory and technique of high pressure freezing. EL Benedetti and P Favard (eds) Freeze etching techniques and applications. Paris Societe Freancaise de Microscopie Electromique. (1973).
22. Bald, W.B. : On crystal size and cooling rate. *J. Microsc.*, 143(1), 89 (1986).
23. Jones, H. : Science and technology of the undercooled melt. NATO ASI series Lancaster Martinus Nijhoff. 156 (1986).
24. Farkas, B.E. and Singh, R.P. : Physical properties of air-dried and freeze-dried chicken white meat. *J. Food Sci.*, 56(3), 611 (1991).
25. Min, S.G. : Untersuchungen zur Rekristallisation von Eis in gefrorenen Lenbensmitteln. Dissertation. Univ. Hohenheim, Stuttgart, Germany. (1994).
26. Lombrana, J.I., Elvira, C.D. and Villaran, M.C. : Analysis of operating strategies in the production of special foods in vials by freeze drying. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 32, 107 (1997).
27. Litchfield, R.J., Liapis, A.I. and Farhadpour, F.A. : Cycled pressure and near optimal pressure policies for a freeze-drier. *J. Food Tech.*, 16, 637 (1987).
28. MacKenzie, A.P. : Collapse during freeze drying-qualitative and quantitative aspects. *In Freeze drying and Advanced Food Technology* (Edited by Goldblith S. A., Rey L. and Rothmayr W. W.). Academic Press, New York. (1975).
29. Flink, J. M. and Karel, M. : Retention of organic volatiles in freeze-dried solutions of carbohydrates. *J. Agr. Food Chem.*, 18(2), 295 (1970).
30. Kuprianoff, J. : Some factors influencing the reversibility of freeze-drying of foodstuffs. *Freeze-Drying of Foods*. F. Fisher(Ed.), National Academy of Sciences- National Research Council. (1962).

(1998년 8월 5일 접수)