

## 식품의 최대빙결정생성대 분석용 컴퓨터프로그램의 개발

정필호 · 이승주 · 김재연\*

동국대학교 식품공학과, \*한화그룹 공정자동화팀

### Development of Computer Program for Analyzing the Zone of Maximum Ice Crystal Formation in Food Freezing

Pil Ho Chung, Seung Ju Lee and Jae Youn Kim\*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

\*HanWha Group R/E Center Process Control & System Team

#### Abstract

A computer program in Visual-basic 4.0 was developed to analyze the zone of maximum ice crystal formation in food freezing. Boundaries(temperature and time) of the zone of maximum ice crystal formation could be estimated by the program, although they are shaped as curves rather than certain points on the graph of temperature vs. time during freezing, being vague to spot. The temperature profile was differentiated by the freezing time up to 2nd order and the maximum and minimum points of the 2nd derivatives were regarded as the boundaries. The program was evaluated with several foods of different size in freezing, and proved to give the same results of the zone of maximum ice crystal formation for the same kind of food, regardless of the sample size. Furthermore, the condition of much less than  $\pm 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  of temperature change was required to analyze the phase transition in food freezing by DSC.

Key words: food freezing, zone of maximum ice crystal formation, computer program

#### 서 론

동결저장은 식품을 빙결점 이하의 온도에서 장기간 저장하는 방법으로 식품에 널리 이용되고 있는데, 식품의 냉동중 최대빙결정생성대를 관찰하는 것이 선행된다. 최대빙결정생성대란 식품을 냉동할 때 물이 얼음으로 상변화하는 온도 구간을 의미한다. 즉, 상온에 있던 식품의 온도가 하강하여  $0^{\circ}\text{C}$ 에 근접하면서 어느 온도부터는 하강률이 매우 작아지며 일정시간이 경과한 후에 다시 온도가 하강하기 시작하는데, 최대빙결정생성대란 온도하강률이 급격히 작아지기 시작하는 온도로부터 다시 온도가 하강하기 시작하는 온도까지의 구간이라 볼 수 있다(송과 박, 1997; 한국식품과학회, 1993; 이, 1990; 공, 1985). 동결식품의 빙결정 크기, 수, 분포사향 등은 이 온도대를 통과하는 속도에 따라 결정되며 또한 단백질의 동결변성이나 전분노화 등이 온도범위에서 일어나기 쉬우므로 최대빙결정생

성대는 동결식품의 품질을 좌우할 수 있는 매우 중요한 요소임을 알 수 있다.

최대빙결정생성대를 관찰하기 위해서는 냉동중 시간경과에 따른 온도의 변화를 그래프로 나타내어 빙결정생성 시작온도와 종료온도를 찾게되는데 일반적으로 두 온도 부위는 굴곡(curve)으로 나타나기 때문에 특정한 온도값으로 인식하는데 어려운 점이 있다. 특히, 빙결점이 낮은 과일류나 함유율이 낮은 가공식품의 경우에 상당한 어려움이 따른다. 따라서 이 온도를 쉽게 인식할 수 있는 방법론의 개발이 요구된다. 최근에는 식품관련 기기에 데이터수집용 기능을 갖는 컴퓨터를 연결하여 측정된 여러 변수를 기록하고 분석하는 예 많이 볼 수 있는데 식품냉동기 또한 이러한 수준으로 장치를 꾸민다면 최대빙결정생성대를 분석할 수 있는 컴퓨터 프로그램을 개발하여 활용할 수 있을 것이다(Tompkins와 Webster, 1992; 김과 박, 1992).

따라서, 본 연구에서는 냉동중 시간과 온도를 수집할 수 있는 장치를 구성하였고, 얻어진 온도 데이터를 분석하여 최대빙결정생성대의 온도구간을 산출할 수 있는 컴퓨터 프로그램을 개발하였다. 즉, 냉동기의 온도

Corresponding author: Seung Ju Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, 26, Pil-Dong, 3-Ga, Chung-Ku, Seoul, 100-715 Korea

센서와 PC 사이에 RS-232C통신 보드를 연결하였고, Visual-basic 4.0을 개발도구로 사용하여 분석용 프로그램을 사용자가 그림 환경 하에서 쉽게 다룰 수 있는 GUI(graphic user's interface)환경으로 개발하였다.

### 재료 및 방법

#### 최대빙결정생성대 분석알고리즘

시간대 온도의 냉동곡선의 일반적인 모양은 Fig. 1-(a)과 같다고 가정하였다. 여기서 A지점에서 발생가능한 과냉각 부위는 생략하였다. 과냉각 부위의 초기빙결점 측정에 관해서 Beckman법(정, 1975) 등이 알려져 있으나, 실험실 냉동기에서는 냉동 속도 또는 온도 데이터 수집 속도에 따라 과냉각 부위가 흔히 나타나지 않기 때문이다. 실제 본 실험에서도 모든 경우에 과냉각 부위가 전혀 측정되지 않았다. 따라서 본 연구

내용의 범위는 일반적인 실험실용 냉동기를 대상으로 하였으며, 과냉각 부위가 나타나지 않는 경우로 제한하였다.

Fig. 1-(a)로 부터 시간에 대하여 온도를 1차 미분하면 Fig. 1-(b)이 얻어진다. 1차 미분값은 Fig. 1-(a)에서 기울기를 의미하는데 상변화가 일어나기 시작하거나 종료될 때면 온도의 기울기값이 가장 급격히 변화한다. 따라서 Fig. 1-(b)에서 시간당 미분값의 변화가 가장 급격한 A와 B점을 최대빙결정생성대의 경계로 간주하였다. 즉, 1차미분한 그래프를 다시 2차미분하여 얻어진 Fig. 1-(c)에서 최대, 최소점이 최대빙결정생성대의 경계를 나타낸다. 분석용 프로그램은 최종적으로 Fig. 1-(c)에서 최대, 최소점을 인식하여 그 때의 시간과 온도를 최대빙결정생성대의 구간을 나타내도록 작성하였다.

#### 데이터수집장치의 구성

냉동실내에 설치된 4개의 thermistor(Pt 100Ω)가 부착된 RS-232C(Recommended Standard Number 232 Revision C) 통신보드(ISE-109, (주)일신랩)를 PC의 COM 포트에 연결하여 데이터를 수집하였다. ISE-109 보드는 온도저항신호를 whitstone회로를 통하여 전압값으로 변환하고 op. amplifier를 통하여 증폭시켜서 이를 multiplexer로 보내어 각 온도에 대한 아날로그 전압값을 디지털화(ADC)하고 내장된 CPU에서는 각 온도별 신호를 전송IC를 통하여 PC의 COM 포트로 내보내는 기능을 갖는다. 데이터수집된 온도값의 정확성을 확인하기 위해서 부동액이 담겨진 저온 항온수조의 온도를 본 실험에서 구성한 장치를 사용하여 온도를 측정하여 비교하였다.

#### 컴퓨터프로그램의 작성

프로그램 개발 도구로서 Visual-basic 4.0을 사용하여 전체 프로그램을(Fig. 2) 개발함으로써 사용자가 보다 쉽게 작동할 수 있고 냉동 진행상황을 그림을 통하여 관찰할 수 있도록 하였다. 프로그램의 내용은 크게 GUI의 구현, 시간별 온도의 데이터수집 및 저장, 최대빙결정생성대의 분석으로 구성하였다(Fig. 3). 한편 시중에는 데이터수집 및 제어용 보드와 그에 딸린 컴퓨터프로그램 개발도구 제품이 나와 있는데, 이들 소프트웨어의 특징으로 사용자가 매우 쉽게 프로그램을 작성할 수 있다는 장점을 들 수 있다. 그러나, 이들은 범용 데이터수집 및 제어용 하드웨어에 호환되지 않고 지정된 하드웨어만을 제한적으로 사용하도록 되어 있거나, 또는 경우에 따라 완성된 프로그램을 복제할

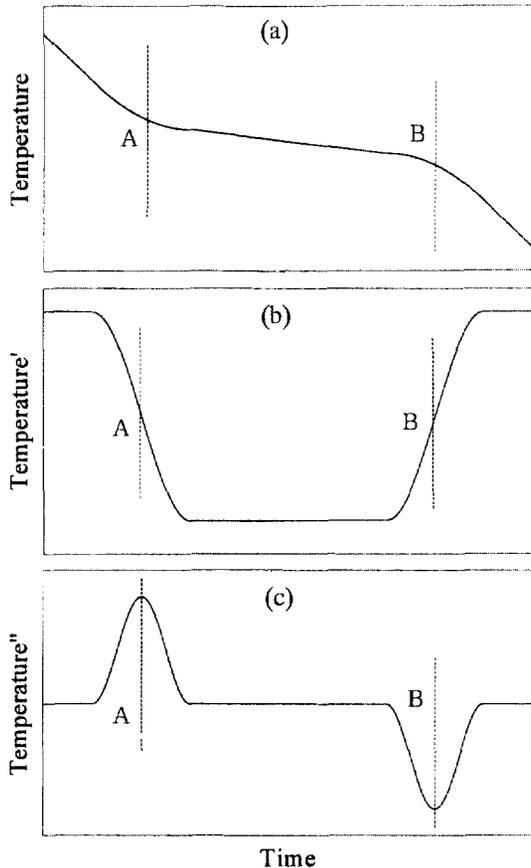


Fig. 1. Schematic diagram for analyzing the zone of maximum ice crystal formation. Temperature': 1st derivative, Temperature": 2nd derivative, A and B: Points with max. temperature change.

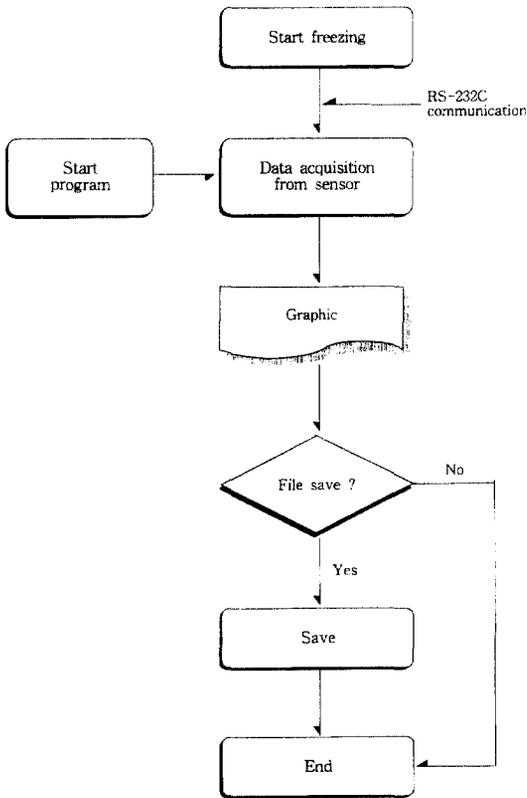


Fig. 2. Flow chart of computer program for analyzing the zone of maximum ice crystal formation.

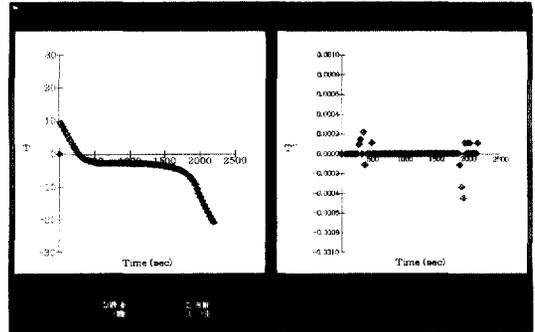
때 면허비용이 추가되는 단점을 들 수 있다. 따라서 범용 하드웨어를 위하여 프로그램을 작성할 수 있는 소프트웨어의 하나인 Visual-basic 4.0을 사용하였다 (Microsoft, 1996).

### 냉동

개발된 프로그램의 성능평가를 실험하였다. 먼저 냉동기(DF9007, (주)일신랩)의 온도가  $-60^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 후에 일정한 모양으로 절단된 시료의 중앙에 thermistor(직경 2.25 mm)를 삽입하여 냉동을 시작하면서 동시에 개발된 컴퓨터프로그램을 작동시켜 최대빙결정 생성대를 산출하였다. 냉동기는 자연대류식으로 냉동실의 크기는 가로, 세로, 높이가 각각 570, 500, 690 mm이었다. 감자, 사과, 무는 원통모양으로 길이 70 mm, 내경 14, 21, 27 mm의 세가지로 각각 절단하였다. 쇠고기는 한우를 구입하여 지방을 제거한 후, 고기 결을 따라 길이 70 mm, 폭 15 mm, 두께 10, 15, 20 mm의 세가지로 절단하였다.



(a) Event for selecting menu



(b) Event for executing the searching of the zone of max. ice crystal formation.

Fig. 3. Examples of monitor screen shown during executing the computer program.

### DSC 측정

DSC(DuPont-2000)을 사용하였다. 알루미늄 팬에 8~12 mg의 시료를 넣고 액화질소를 사용하여  $-30^{\circ}\text{C}$ 까지 냉동시키면서 상변화를 관찰하였다. 그리고 반대로 이미  $-30^{\circ}\text{C}$ 로 냉동된 시료를  $10^{\circ}\text{C}$ 까지 해동시키면서 상변화를 관찰하였다. 이때 온도 변화율은  $\pm 5, \pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다.

### 결과 및 고찰

Visual-basic 4.0을 사용하여 프로그램은 크게 두가지 개념으로 개발하였다. 먼저 시각적인 외형을 작성하고, 다음으로 외형들의 각 요소들에 직접 작동 내용을 명령하는 코드를 부여하는 방식으로 이루어졌다. 프로그램의 주요기능은 그래프상에 시간대 온도의 수집, 최대빙결정생성대의 분석, 그래프 인쇄하기, 시간대 온도 데이터의 파일 저장 등으로 개발하였다.

데이터 수집 장치의 성능을 보기 위해  $25\sim 30^{\circ}\text{C}$  구간의 부동액을 digital 온도계와 본 장치로 측정비교해

본 결과 그 차이가  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 로 나타나 정확성을 확인할 수 있었다. 프로그램 성능을 평가하기 위하여 한 종류의 시료에 관하여 냉동조건과 관계없이 일관된 결과가 나타나는지를 알아보았다. 즉, 시간대 온도의 냉동 곡선상에서 최대빙결정생성대의 시작 및 종료 부분의 굴곡 상태에 관계없이 같은 종류의 식품에 대하여 같은 온도 구간이 얻어진다면 그 분석은 성공적으로 이루어졌다고 볼 수 있다. 따라서 온도 그래프의 모양을 다양하게 하기 위하여 시료의 크기를 달리하여 분석하였다.

크기가 서로 다른 시료에 대하여  $-60^{\circ}\text{C}$ 로 냉동하였을 때 상변화가 일어나는 지점으로 보이는 두개의 굴곡부위가 다양하게 나타났다(Fig. 4~7). 시료의 크기와

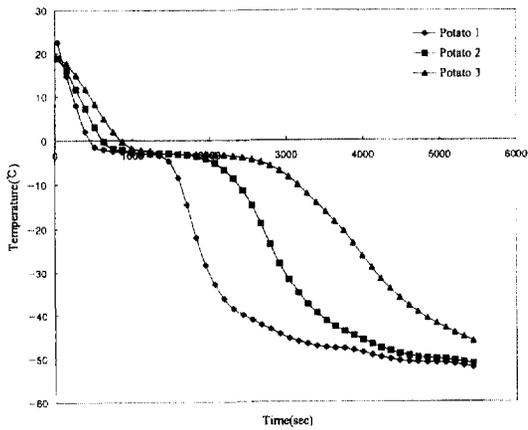


Fig. 4. Freezing curves of potato at  $-60^{\circ}\text{C}$  of ambient temperature. Diameters of potato 1, 2, 3 are 14, 21, 27 mm, respectively.

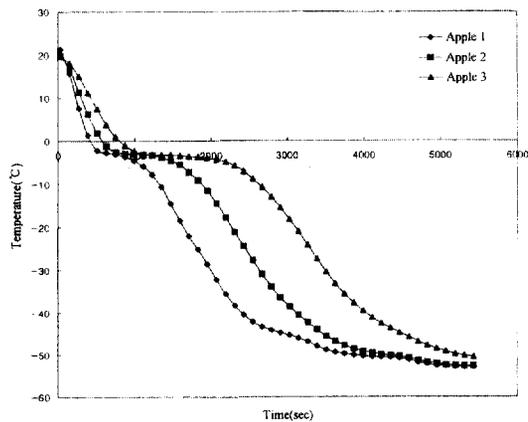


Fig. 5. Freezing curves of apple at  $-60^{\circ}\text{C}$  of ambient temperature. Diameters of apple 1, 2, 3 are 14, 21, 27 mm, respectively.

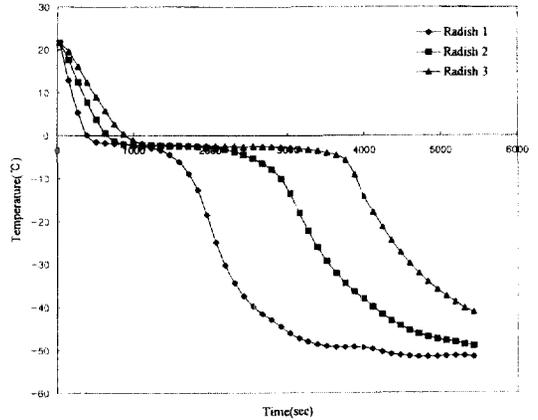


Fig. 6. Freezing curves of radish at  $-60^{\circ}\text{C}$  of ambient temperature. Diameters of radish 1, 2, 3 are 14, 21, 27 mm, respectively.

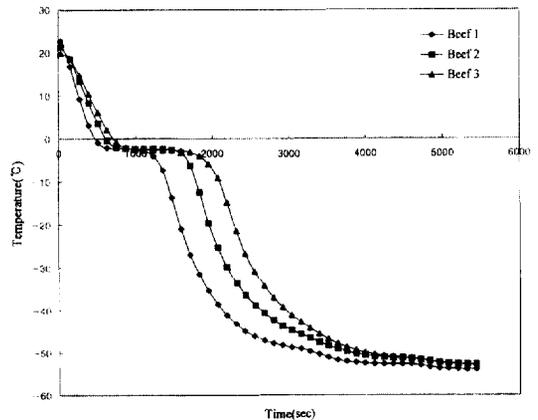


Fig. 7. Freezing curves of beef at  $-60^{\circ}\text{C}$  of ambient temperature. Thicknesses of beef 1, 2, 3 are 14, 21, 27 mm, respectively.

관계없이 같은 종류의 식품에 대해서는 프로그램으로부터 항상 유사한 최대빙결정생성대의 온도구간을 얻을 수 있었다(Table 1). 시료의 크기가 증가할수록 최대빙결정생성대의 시작점까지 도달하는데 경과시간이 증가하였다. 최대빙결정생성대 시작온도는 식품종류별 무, 감자, 쇠고기, 사과 순으로 빠르게 나타났으며, 그 분포는 약  $-0.5 \sim -2.2^{\circ}\text{C}$  정도이었다. 최대빙결정생성대 종료온도 역시 같은 식품에 대해서는 크기와 관계없이 유사하게 나타났다. 종료온도는 감자, 쇠고기, 사과, 무 순으로 나타났으며 그 분포는 약  $-9 \sim -14^{\circ}\text{C}$ 이었다. 시작점과 종료점까지의 경과시간은 시료가 클수록 크게 나타났는데, 이는 열이 외부로 전달되는 속도가 더 느려지기 때문이다(공 등, 1988).

**Table 1. The zones of maximum ice crystal formation analyzed by the computer program**

Sample	Size* (mm)	Zone of max ice crystal formation		
		Start temp. (°C)	End temp. (°C)	Interval time (min)
Potato	14	-1.43	-5.43	16.5
	21	-1.69	-9.19	27.0
	27	-1.41	-9.01	35.5
Apple	14	-2.23	-9.73	13.5
	21	-2.29	-10.19	19.5
	27	-2.11	-9.61	27.5
Radish	14	-0.73	-15.14	24.0
	21	-0.59	-13.49	39.0
	27	-0.71	-15.08	51.0
Beef	10	-1.83	-10.13	14.0
	15	-1.79	-8.79	17.5
	20	-1.61	-9.11	21.0

\*Diameter for potato, apple and radish; thickness for beef.

DSC thermogram으로부터 상변화를 분석해 본 결과 (본문에 나타내지는 않았음), 냉동의 경우 모든 시료에 대하여 엔탈피 발열 peak는  $-10^{\circ}\text{C}$ 이하에서 나타났으며, 해동의 경우 엔탈피 흡열 peak는  $0^{\circ}\text{C}$ 이상의 구간을 일부 포함해서 나타났다. 이 결과는 일반적으로 알려져 있는 냉동 및 해동의 상변화 온도 구간을 벗어난 것이다. 온도 변화율  $\pm 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 인 경우는  $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 보다 엔탈피 peak가 더 참된 상변화 구간에 근접하여 나타났다. 이것은 온도변화율이 너무 커서 팬의 온도에 내부의 시료온도가 미처 따라가지 못하여 실제 측정된 값은 팬의 온도이기 때문에 상당한 오차가 난 것으로 생각된다. 본 실험에 사용된 DSC는 일반적인 규격임에도 불구하고 온도 변화율을 작게 제어하는데 어려움이 있었으므로, 온도변화율을 작게 제어할 수 있는 고성능의 DSC만이 식품의 냉동, 해동의 상변화 분석에 적합함을 알 수 있었다.

결과적으로, 개발된 프로그램은 냉동곡선 상에서 상변화 굴곡부위의 모양이 불분명하게 될지라도 항상 일정한 최대빙결정생성대의 시작점과 종료점의 온도 및 시간을 산출할 수 있었다. 물론 보다 정확한 상변화점을 분석하기 위해서는 상변화가 최대한 느리게 일어나게 할 수 있는 냉동 조건이 요구되며, 특히 식품의 경우 과냉각 부위가 고려되어야 한다. 그러나 본 연구 결과는 일반적인 실험실용 냉동기를 사용해서도 비교적 높은 정확도의 최대빙결정생성대를 분석할 수

있는데 그 가치를 찾아 볼 수 있다. 또한 온도변화율이 매우 작게 제어되는 DSC만이 냉동, 해동의 분석에 적합한 것으로 사료된다.

## 요 약

식품의 최대빙결정생성대를 분석할 수 있는 컴퓨터 프로그램을 개발하였다. 냉동기에 설치된 온도 데이터수집장치와 프로그램 개발도구로 Visual basic 4.0을 사용하였다. 식품의 냉동곡선상에서 굴곡부위로 나타나는 최대빙결정생성대의 시작점과 종료점을 분석하였다. 온도를 시간에 대하여 2차 미분하여 그 최대 및 최소점을 시작점과 종료점으로 간주하여 최대빙결정생성대의 경계 온도와 그 구간의 경과시간을 산출할 수 있었다. 성능평가를 위해 두께가 서로 다른 시료를 냉동하여 분석한 결과, 같은 종류의 식품에 대해서는 거의 일정한 최대빙결정생성대를 나타내었다. 또한 빙결점을 DSC로 성공적으로 분석하기 위해서는  $\pm 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 보다 더 작은 온도변화율의 조건이 필요함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 (주)일신랩의 지원을 받아 수행된 연구 결과의 일부로서 이에 감사드리는 바입니다.

## 문 헌

- 공재열. 1985. 식품 냉동공학의 기초. 형설출판사.  
 공재열, 정진웅, 김민용. 1988. 식품의 동결시간 예측 및 동결시간에 영향을 미치는 요인에 관한 연구. 한국식품과학회지 20(6): 827-833.  
 김용욱, 박선호. 1992. 퍼스컴제어과 인터페이스. 지문사.  
 송재철, 박현정. 1997. 최신 식품 가공학. 유림문화사.  
 이재근. 1990. 식품저장학. 수학사.  
 정기철. 1975. 유동식품의 빙점 및 비열의 측정. 부산수산대학교 대학원 석사학위논문.  
 한국식품과학회. 1993. 식품공학. 형설출판사.  
 Heldmann, D. R. 1982. Food properties during freezing. Food Technology. 36(2): 92-96.  
 Microsoft. 1996. Microsoft Visual Basic Professional Features (Manual). Microsoft.  
 Tompkins, W.J. and J. G. Webster. 1992. Interfacing Sensors to the IBM PC. Prentice-Hall Inc.