

水 · 蛋白質 · 脂質系(不均質系) 食品의 有效熱擴散率

孔 在 烈

釜山水産大學 冷凍工學科

On the Effective Thermal Diffusivity of Water-Protein-Fat Food System

Jai-Yul KONG

Department of Refrigeration and Food Preservation Engineering
National Fisheries University of Busan, Namgu, Busan, 608 Korea

One dimensional unsteady heat conduction was studied on soybean curd as a water-protein-fat foodsystem.

This heterogeneous soybean curd could be treated as homogeneous material as for the unsteady heat conduction by "effective" thermal diffusivity.

Measurements were made with a apparatus designed and constructed by the author and also made with ice to establish the reliability, the reproducibility and the accuracy of the apparatus. It was found that the effective thermal diffusivity of soybean curd was substantially dependent on the fraction of protein and fat as well as water.

緒 論

食品의 加工, 貯藏에는 傳熱操作이 關與하는 경우가 많으며, 各 工程에 있어서 裝置의 設計 및 操作의 合理化를 위하여서도 傳熱物性의 測定은 必要하다. 뿐만아니라 에너지 資源의 節約이라는 熱經濟的 側面에서도 그 必要性은 切實하다.

傳熱에는 3形態가 있으나, 固狀·高粘度性의 物質의 경우에 있어서 重要한 것은 傳導傳熱이다. 傳導傳熱과 對流傳熱은 速度論의 取扱은 현저하게 相異하나 關與하는 物性의 種類는 같다. 傳導傳熱에는 熱傳導度, 比熱容量, 密度(또는 熱擴散率)의 3物性이 關與하고 있다. 이들중 比熱容量과 密度에 關해서는 加成性(additive properties)이 成立하기 때문에 比較的 잘 把握이 되어 있으나, 熱傳導度 또는 熱擴散率에 對해서는 加成性이 成立치 않는다. 뿐만아니라 이들은 食品의 構成成分의 固有熱傳導度 및 各 構成成分의 複雜한 空間位置에 依存하기 때문에 食品 個個의 測定値는 많이 있으나, 理論的으로는 거의 把

握이 되어있지 않은 實情이다. 더욱 注目할것은 蛋白質 및 炭水化物和 같은 食品의 重要成分의 固有熱傳導度 조차도 알려져 있지 않은 實情이다.^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)}

그러므로 本 研究에서는 이런 點에 主眼點을 두어 첫째, 蛋白質 및 炭水化物の 固有熱傳導도를 測定하고, 둘째 이들 各 成分들의 食品系 全體中에서의 空間配列을 模型化하여 食品의 組成成分의 測定단으로 食品의 有效熱傳導度 및 有效熱擴散率을 推定함을 最終目的으로 하였다. 熱傳導度 測定에 있어서 使用되는 斷熱材의 熱傳導도는 食品의 熱傳導도의 約 10數倍 分の 1에 지나지 않기 때문에 熱流의 制御가 困難하고 測定者가 測定한 結果의 再現性 및 相對的인 精度는 保證될 수 있으나 絶對的 精度 等은 保證될 수 없기 때문이다.^{8, 9, 10, 11)} 그 한 例로서 熱傳導度 測定時에 標準物質로 使用하는 toluene의 熱傳導度値는 最近 50年 동안 漸漸 낮아졌다는 사실로서도 잘 알 수 있다. 本報(第1報)에는 一次元 非定常 傳導傳熱法을 利用하여 高含水 食品에 알맞는 實驗裝置를 製作 開發하고, 理論的으로 不均質系 食

品을 “有效”(effective, apparent)라는 數學的 概念을 도입함으로써 單一成分으로서 取扱이 可能하도록 하였다. 材料 및 實驗方法에서 表示한 式2에서와 같이, 한 點의 距離-時間의 溫度를 測定하는 대신 全 實驗時間過程의 溫度變化로서 熱擴散率을 求하였고, 成分組成 比率의 調節이 可能한 3成分系 食品인 豆腐의 熱擴散率을 測定하였기에 그 結果를 報告한다.

材料 및 實驗方法

1. 材料

大豆는 美國産 輸入品을 써서 98°C의 증류수에 蛋白質을 抽出하여 CaCl₂로 응고시키는 소위 常法을 썼으며 製造後에 殘餘分의 炭水化合物 等を 除去하기 위하여 “물갈이”를 10餘回에 걸쳐했다.

試料의 種類로서는 全大豆, 脂肪을 hexane으로 抽出한 脫脂大豆 및 兩者를 1:3 比率로 混合한 混合大豆를 使用했다.

水分의 測定은 50g을 秤量, 24時間 凍結 乾燥시킨 後 五酸化磷에 48時間 脫濕시킨 後에 秤量하여 測定하였고, 脂肪의 含量은 Soxhlet法으로, 그리고 蛋白質은 Kjeldahl法으로 測定 하였다.¹²⁾ 定量은 各 試料에 對하여 3回 定量하여 平均值를 그 試料의 成分含量으로 하였다. 水分量의 경우는 Karl Fischer 定量法도 併用했다.

2. 實驗方法

(1) 熱擴散率 測定의 기초이론

1차원 傳導傳熱의 基本 미분방정식은

$$q = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (2)$$

이며, 式 2中의 $K \equiv \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$ (3)

式 3은 食品內의 非定常傳導傳熱을 支配하는 式으로 熱擴散率이라 한다.

Fig. 1에서 보여 주는 바와 같이 한 쪽으로 無限이 계속되는 物體가 最初 均一한 溫度 θ_0 에서 어떤 순간 表面을 θ_s 로 冷却시켜 式 4, 5, 6의 初期條件 및 境界條件 즉,

$$[I.C.] \theta(x, 0) = \theta_0 \quad (4)$$

$$[B.C.] \theta(\theta, t) = \theta_s \quad (5)$$

$$\theta(\infty, t) = \theta_0 \quad (6)$$

下에서 풀면 式 7이 얻어진다.

$$\frac{\theta - \theta_0}{\theta_s - \theta_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{KT}}\right) \quad (7)$$

여기서, $\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$ 로 정의된다.⁹⁾

(2) 實驗裝置

熱擴散率 測定裝置中의 試料室(thermal diffusivity-cell)의 개요는 Fig. 2에 表示했다.

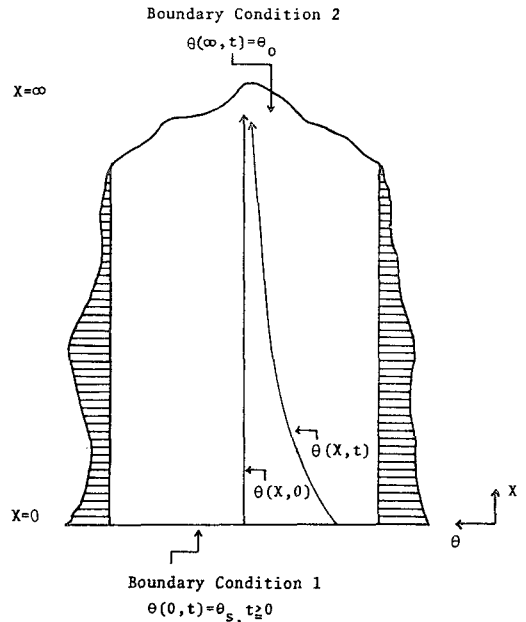


Fig. 1. Schematic model for one-dimensional transient heat conduction in a semi-infinite solid.

試料室은 1mm 두께의 銅板위에 길이 120mm, 直徑 55mm, 두께 3mm의 원통형 아크릴 수지로 되어 있으며, 内部에는 0.3mm 直徑의 Copper-Constantan 熱傳對가 10mm 간격으로 內裝되어 各 部位의 溫度의 經時的 變化를 測定한다. 斷熱材로서는 內側에는 두께 7cm의 styropor, 外側에는 10cm 두께의 styrofoam, 과 2cm 두께의 glass fiber로 二重 斷熱되어 있다.

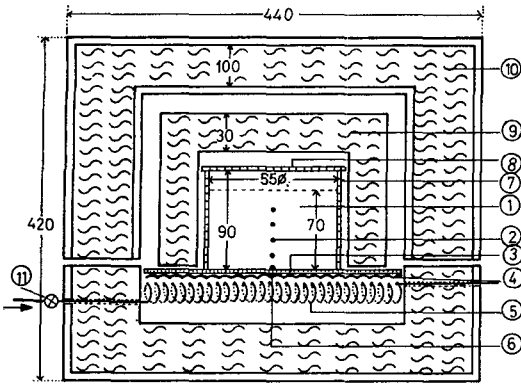


Fig. 2. Schematic diagram of thermal diffusivity-cell.

Length unit: [mm]

- 1) Sample
- 2) Thermocouple
- 3) Copper cooling plate
- 4) Heater
- 5) Refrigerant pipe
- 6) Thermocouple for temperature control
- 7) Sample container
- 8) Container lid
- 9) Inner insulator
- 10) Outer insulator
- 11) Expansion valve

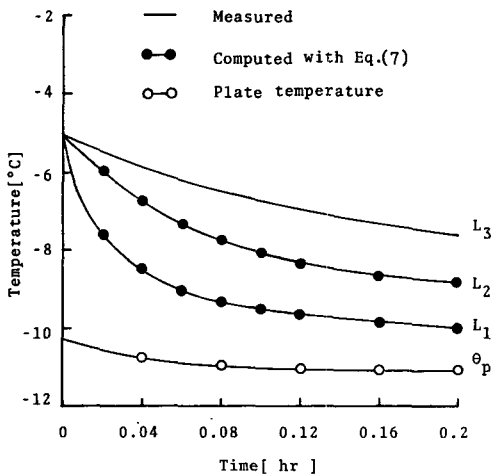


Fig. 3. Comparison of experimental temperature distribution with computed one in ice when plate temperature is -11°C .
 $K[L_1]: 4.25 \times 10^{-3} [\text{m}^2/\text{hr}]$

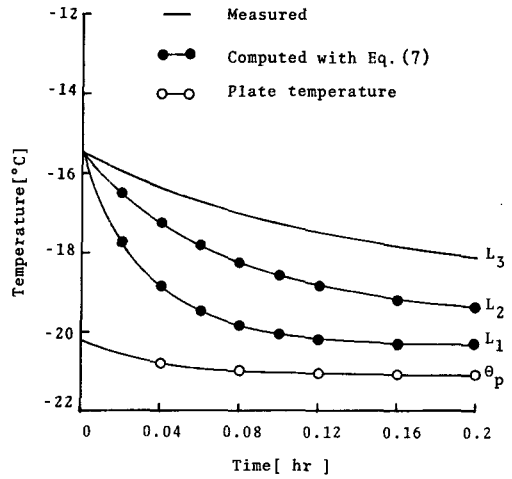


Fig. 4. Comparison of experimental temperature distribution with computed one in ice when plate temperature is -21°C .
 $K[L_1]: 4.62 \times 10^{-3} [\text{m}^2/\text{hr}]$

結 果

1. 裝置의 成能 및 精度의 檢討

裝置의 成能, 精度, 再現性 등을 檢討하기 위하여 既知의 얼음의 熱擴散率을 測定했다. Fig. 3은 冷却板의 溫度(θ_p)가 -11°C 로 一定하게 維持되었을 때 各 部位의 溫度의 經時變化를 나타내고, Fig. 4는 冷却板의 溫度(θ_p)가 -21°C 인 경우를 나타낸다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와같이 溫度變化의 測定値와 式 7에 依한 計算値는 잘 一致하고 있음을 보여 주고 있다. Fig. 5는 冷却板의 溫度(θ_p)가 時間과 함께 變化하는 경우 즉, 境界條件인 式 5를 만족시켜 주지 못하는 경우를 나타내는데 이 경우는 測定値와 計算値가 一致하지 못함을 보여주고 있다. 이런 경우에는 L_2 와 θ_p 의 溫度變化를 境界條件으로 하는 Crank-Nicolson(1965)^{13,14}의 陰解法을 利用 數值 計算을 위한 計算 프로그램을 開發, L_1 의 溫度變化를 計算한 것이 Fig. 6의 경우이다. Fig. 6에서 보는 바와같이 L_1 의 溫度의 經時的 變化의 測定値와 計算値가 잘 一致함을 보여 주고 있다. Crank-Nicolson(1965)의 數值積分法을 利用한 計算 프로그램의 Flow Chart는 Fig. 8에 熱擴散率을 決定하는 方法은 Fig. 7에 各各 表示했으며 얼음의 熱擴散率의

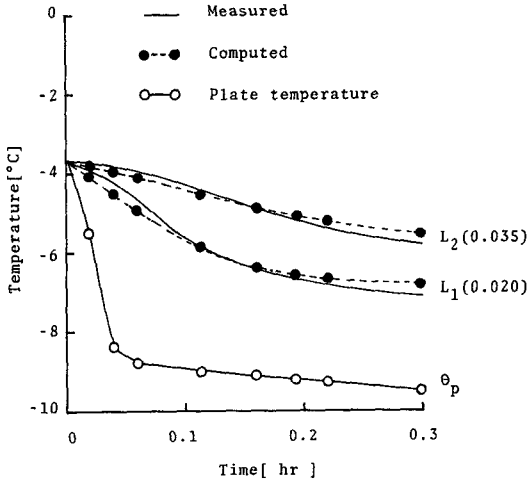


Fig. 5. Comparison of measured results with computed ones (Analytical solution with ill-controlled plate temperature)
 $K[L_2]: 3.31 \times 10^{-3} [m^2/hr]$
 $[L_1]: 3.30 "$

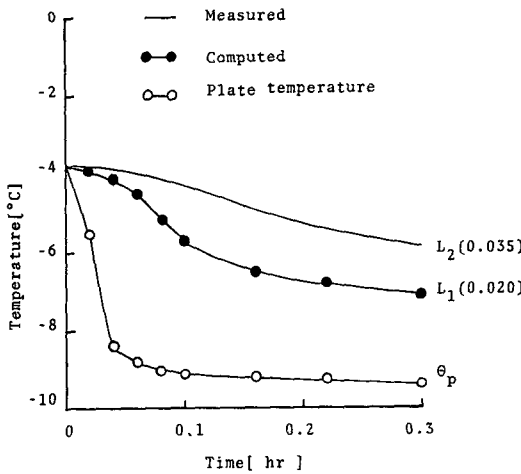


Fig. 6. Comparison of measured results with computed ones. (Numerical solution with moving boundary condition)
 $K[L_1]: 4.08 \times 10^{-3} [m^2/hr]$

測定 結果는 Table 1에 표시했다. $-5 \sim -20^\circ\text{C}$ 의 溫度範圍內에서 測定値는 이미 알려져 있는 文獻上의 얼음의 熱擴散率值 보다는 그 절대치가 -2.3% 程度 낮으나, 再現性은 $\pm 1.5\%$ 程度 이었으므로 裝置의 成能과 信賴性은 良好함을 알 수 있다.

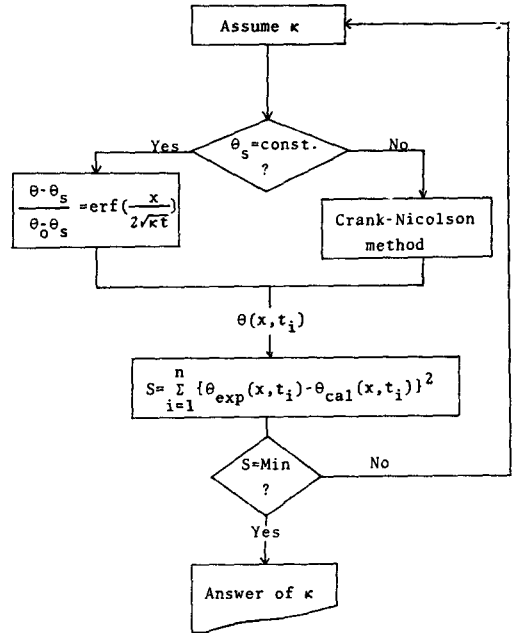


Fig. 7. Determination of thermal diffusivity, K by curve fitting.

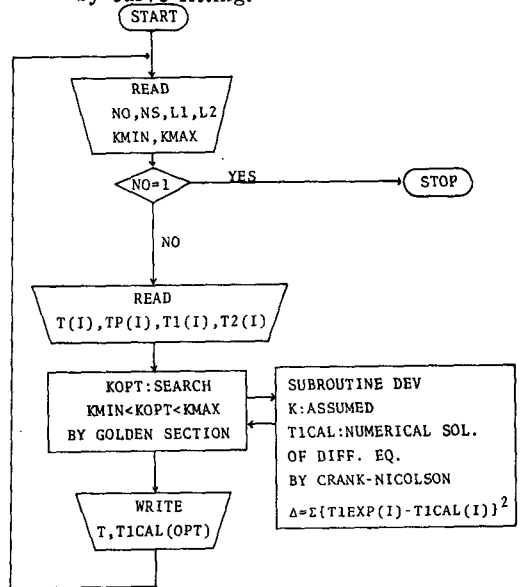


Fig. 8. Flow chart for determining Kappa, K ($\theta_p \neq \text{const.}$).

2. 豆腐의 熱擴散率의 測定

Fig.9 및 Fig.10에서 보여 주는 바와같이 $\theta_0, \theta_s = (\theta_p)$ 및 x 가 實驗的으로 주어지면 Fig.7의 Curve Fitting法으로 式 7로부터 熱擴散率 K 의 값을 求한

Table 1. Comparison between published and measured values of thermal diffusivity for ice

Temperature [°C]	Published* $K[m^2/hr]$	Measured $K[m^2/hr]$	Difference [%]
-5~-6	4.36×10^{-3}	4.18×10^{-3}	-4.1
		4.25 "	-2.5
		4.30 "	-1.4
-7~-8	4.44×10^{-3}	4.42×10^{-3}	-0.5
		4.35 "	-2.0
		4.40 "	-0.9
-17~-18	4.75×10^{-3}	4.62×10^{-3}	-2.7
		4.60 "	-3.2
		4.65 "	-2.1
		4.70 "	-1.1

* Values from International Critical Tables.

結果를 나타낸 것이다. Fig.9는 重量 含水率 87.6%의 未凍結狀態의 脫脂豆腐(大豆蛋白質)의 경우를 Fig.10은 同含水率을 가진 凍結狀態의 結果이다.

Fig.9와 Fig.10에서 보여주는 바와같이 測定値와 計算値가 잘 一致함은 이 實驗에서 使用한 不均質試料(heterogeneous material)인 脫脂豆腐가 熱傳導에 있어서 均質物質(homogeneous material)로 取扱할 수 있음을 證明해 주고 있다. Fig.9와 Fig.10에 있어서 가령, $\theta_s = (\theta_p)$ 의 온도가 time-lag에 의해 式 5의 境界條件을 만족시켜주지 못했을 경우에는 Fig. 6의 일음의 경우에서 보여 준 바와같이 L_3 와 θ_p 를

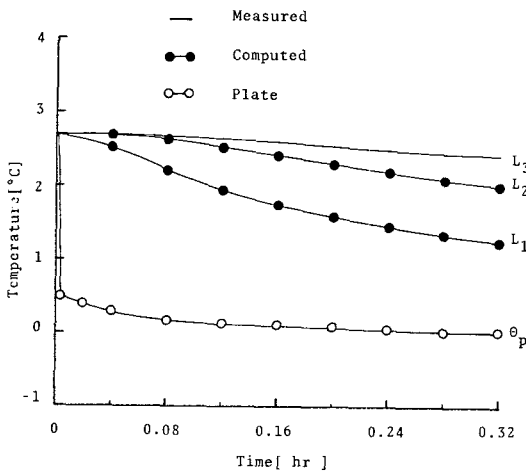


Fig. 9. A measurement of thermal diffusivity of unfrozen defatted soybean curd with water contents 87.6% by weight. $K[L_1]: 4.55 \times 10^{-4} [m^2/hr]$

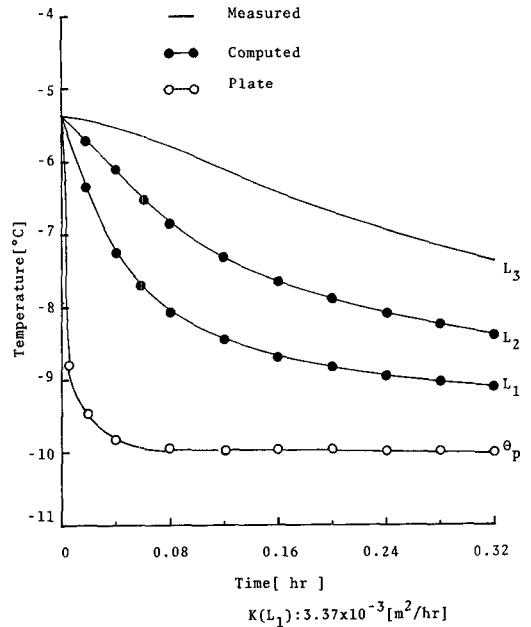


Fig.10. A measurement of thermal diffusivity of frozen defatted soybean curd with water contents 87.6% by weight. $K[L_1]: 3.37 \times 10^{-3} [m^2/hr]$

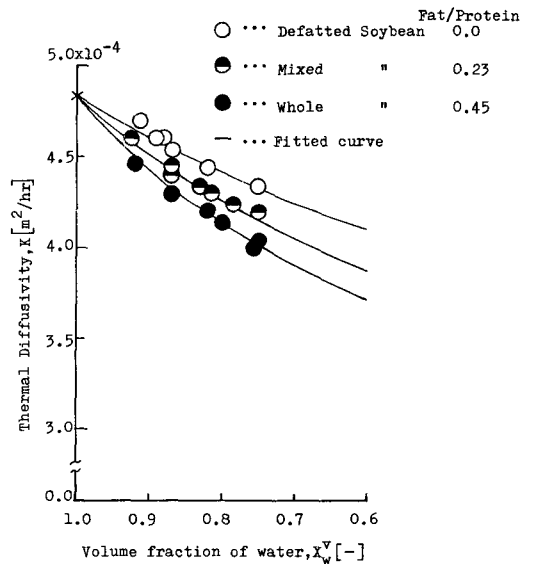


Fig.11. Dependency of effective thermal diffusivity of unfrozen soybean curd on water and fat contents.

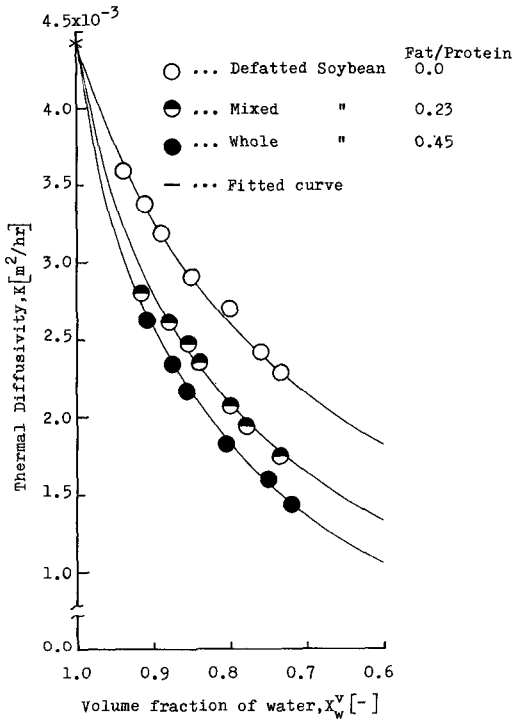


Fig. 12. Dependency of effective thermal diffusivity of frozen soybean curd on water and fat contents.

境界條件으로 Crank-Nicolson's implicit method에 의해 L_2 와 L_1 에 있어서의 熱擴散率을 求할 수 있다. 이런 경우의 實驗 溫度分布圖은 紙面 關係로 생략했다. Fig. 11과 Fig. 12에 있어서는 相異한 成分組成을 가진 豆腐의 未凍結 및 凍結狀態에서의 熱擴散率을 나타내고 있다. 未凍結 및 凍結狀態 다같이 熱擴散率은 水分含量 뿐만 아니라 脂肪 및 蛋白質의 含量에 의해서도 크게 영향을 받고 있음을 잘 알 수 있다.

考 察

Kerrisk(1971)¹⁵⁾는 不均質物質의 物性定數로서 有效熱擴散率에 對한 實驗을 通하여 minimum thermal wavelength가 不均質性的 scale보다 훨씬 클 때는 그 物質은 均質性物質로 取扱했으며, Lee와 Taylor(1978)¹⁶⁾도 Epoxy resin 또는 Indolly No. 8 中에 球狀의 銅 또는 鐵을 分散한 狀態下의 非定常 傳熱實驗에서 有效熱擴散率 개념을 도입하여 이 物質을 homogeneous material로 取扱하는데 成功했다. 또한 Riedel(1969)¹⁾은 未凍結狀態의 食品의 有效

熱擴散率에 對한 實驗式으로,

$$K_e = 0.053 + (K_w - 0.053)(wt \% \text{ of water}) \quad (8)$$

[cm^2/min]

단, water content > 40% by weight

式 8을 제안했다. 式 8에 보는 바와같이 이 式은 水分含量만을 parameter로한 實驗式 이므로 脂肪等を 包含하는 3成分系 食品에 不適合함을 알 수 있으나 未凍結狀態의 高含水率 非脂肪食品의 熱擴散率을 求하는 데는 有效 하다 할 수 있다. 式 8을 Fig. 11에 表示할 경우에는 脫脂豆腐와 混合豆腐의 사이에 直線으로 나타난다. Fig. 11은 水分含量을 volume fraction으로 表示했기에 式 8을 表示하는 것이 不可하여 생략했다. 文獻上의 大部分의 Data가 水分含量과 溫度만을 parameter로 한 경우가 많고 組成成分에 依한 影響을 조사한 경우는 Dickerson (1975)²⁾의 報告가 있을 뿐이다. 그러나 그것도 食品의 組成成分과의 關係를 分明히 하지는 못했다. 그러나 式 3에서 보는 바와같이 3개의 傳熱物性이 關與하고 있으므로 직접적으로 組成成分과의 關係를 分明히 하는 데는 어려움이 있으므로 우선 熱傳導度와 組成成分과의 關係를 分明히 하는 게 더욱더 先決 問題라 생각한다.

要 約

1) 水-蛋白質-脂質의 3成分系 食品으로서 “豆腐”를 選擇하여 一次元 非定常 熱傳導에 關한 實驗을 行하였다.

豆腐은 不均質系 物質이지만 “有效”란 概念을 導入하여 有效熱擴散率을 測定함으로써 數學적으로 均質系 物質로 取扱이 可能했다.

2) 著者が 考案 製作한 裝置의 成能(performance) 및 精度를 檢討하기 위하여 標準物質로서 toluene은 勿論 얼음(氷)의 熱擴散率을 測定한 結果, $-5 \sim -25^\circ C$ 의 溫度域에서 文獻值과 比較하여 再現性 $\pm 1.5\%$, 誤差 -2% 程度로 그 信賴度는 매우 높았다.

3) 境界條件이 經時的으로 變化하는 경우라 할지라도 Crank-Nicolson's implicit method를 利用하여 熱擴散率을 求할 수 있는 computer program을 開發했다.

4) 成分組成이 各各 相異한 3種類의 豆腐의 熱擴散率을 測定한 結果, 그 값들은 水分, 蛋白質 및 脂質의 各成分 含量의 分率에 正確하게 依存하고 있음을 보여주었다.

Nomenclature

- C_p : Specific heat capacity, [$kcal/kg \cdot ^\circ C$]
 q : Heat flux, [$kcal/m^2$]
 t : Time, [hr]
 x : Length along the heat flow, [m]
 θ : Temperature, [$^\circ C$]
 θ_0 : Initial temperature, [$^\circ C$]
 θ_s : Temperature of cooling plate, [$^\circ C$]
 K : Thermal diffusivity, [m^2/hr]
 λ : Thermal conductivity, [$kcal/m \cdot hr \cdot ^\circ C$]
 ρ : Density, [kg/m^3]
 L_1, L_2, L_3 : Length between position 1, 2 and 3 and the surface of sample, [m]
 X_w^0 : Volume fraction of water content [—]

文 献

- 1) L. Riedel. 1969. Temperaturleitfähigkeit-messungen an wasserreichen Lebensmitteln. Kältetechnik-Klimatisierung, 21(11), 215.
- 2) R.W. Dickerson, Jr. and R.B. Read, Jr. 1975. Thermal diffusivity of meats. Trans. ASHRAE Part 1, 356.
- 3) D.A. Suter, K.K. Agrawal and B.L. Clary, 1975. Thermal Properties of peanut pods, hull and kernels. Trans. ASAE, 18, 370.
- 4) A. E. Kostaropoulos, W.E.L. Spiess und W. Wolf. 1975. Anhaltswerte für die Temperaturleitfähigkeit von lebensmitteln. Lebensmittel-Wiss. und Technol., 8, 108.
- 5) T.Y.R. Lee, and R.E. Taylor. 1978. Thermal Diffusivity of dispersed materials. Trans. ASME, 100, 720.
- 6) J.F. Kerrisk. 1971. Thermal diffusivity of heterogeneous materials. J. Appl. Phys, 42(1), 267.
- 7) M.A. Rac, J. Barnard and J.F. Kenny. 1975. Thermal conductivity and Thermal diffusivity of process variety squash and white potatoes. Trans. ASAE, 18, 1188.
- 8) J.Y. Kong, O. Miyawaki and T. Yano. 1980. Effective thermal diffusivities of some proptein gels. Agric. Biol. Chem., 44(8), 1905.
- 9) T. Yano, J.Y. Kong, O. Miyawaki and K. Nakamura. 1981. The "intrinsic" thermal conductivity of wet soy protein and its use in predicting the effective thermal conductivity of soybean curd. J. Food Sci., 46(5), 1357.
- 10) J.Y. Kong, O. Miyawaki, K. Nakamura and T. Yano. 1981. The "intrinsic" thermal conductivities of some wet proteins in relation to their hydrophobicity. Submitted for publication to Agric. Biol. Chem.
- 11) H.S. Carslaw, and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solid," 1959. 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, p.50.
- 12) G.D. Smith. 1965. "Numerical Solution of partial differential equations," 1st Ed., Clarendon Press, Oxford, p.20.
- 13) J.C. Chato. 1966. A survey of thermal conductivity and diffusivity data on biological materials. ASME paper 66-WA/HT-37.
- 14) A.H. Bennett, C.G. William, Jr. and C.H. Randll. 1969. Heat transfer properties and characteristics of Appalachian area "Red Delicious" apples. Trans. ASHRAE, 75, part 2, 133.
- 15) D. J. Wilde. 1964. "Optimum seaking methods," Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Y. p.32.
- 16) W. Horwitz. 1975. "Official method of analysis of the A.O.A.C.," 20th Ed., A.O. A.C., Washington D.C., p.234.