

5. 식품 냉동

식품공학 계산법

〈제 12 회〉

변 유 량
연세대 공대 식품공학과 교수

식품공업에서 냉동이란 -20°C 이하의 온도에서 식품을 저장하는 방법을 말하며, 식품의 냉동공정은 냉동(freezing), 냉동저장(frozen storage) 및 해동(thawing)의 3단계 공정으로 나눌 수 있다. 식품공학 기술자들이 냉동제품의 생산 또는 동결장치의 설계를 위해 우선적으로 알아야 하는 것은 다음과 같은 것에 대한 계산방법이다.

1. 온도 몇도 정도에서 동결하기 시작하여 특정온도에 도달했을 때 어느정도까지 동결되는가?
2. 동결시키기 위하여 그 식품으로부터 어느 정도의 열을 흡수하여야 하는가?
3. 특정 환경에서 동결 및 해동시간은?

이와같은 계산은 모두 열량과 열이동(heat transfer)에 관한 것이지만, 동결과정중에 상(Phase)의 변화가 일어나는 것이 특징이다.

이와 같은 문제는 매우 치밀한 응용 수학적인 방법을 이용하여 풀거나 간략화한 반이론식이나 경험적인 식을 수정 보완하여 실용성을 높인 식을 이용한다.

여기서는 실용식을 이용하여 전술한 세가지 문제를 체계적으로 계산하는 방법을 예를 들어가면서 정리하고자 한다.

5-1 식품냉동에 관한 여러가지 물성

5-1-1 식품의 동결점(freezing point)과 빙결률

일반적으로 수용액의 빙점강하(freezing point depression)는 라울의 법칙(Rault's law)에 의해 가용성 성분의 몰 수에 비례한다. 식품은 대부분의 경우 수분함량이 매우 높고 용해된 성분에 따라 특정의 동결점을 나타낸다. 따라서 라울의 법칙을 그대로 적용하여 용액에 대한 식으로 나타내면 동결점 $T_f[^{\circ}\text{C}]$ 는 다음과 같다.

$$T_f = -\frac{1850}{W_m} \times \frac{X}{100-X} \quad (5-1)$$

여기서 X 는 가용성 성분의 백분률[%]이고 W_m 은 분자량이다. 만일 분자량이 W_{m_1}, W_{m_2}

..... 인 가용성 성분들이 식품내의 수분에 대해 X_1, X_2, \dots [%]씩 함유되어 있다면 이 식품의 동결점은 공정점(eutectic point)에 도달하지 않는 범위내에서 다음식과 같이 계산할 수 있다.

$$T_f = -\frac{1850}{\{100 - (X_1 + X_2 + \dots)\}} \times \left[\frac{X_1}{Wm_1} + \frac{X_2}{Wm_2} + \dots \right] \quad (5-2)$$

식품을 동결점 이하의 온도까지 내리면 함유 수분의 일부가 얼음이 된다. 동결점 이하의 어느 온도에서 전체수분에 대하여 얼음으로 변한 수분량의 비율을 빙결률, α 라 한다.

$$\alpha = 1 - \frac{T_f}{T} = \frac{\text{얼음의 무게}}{(\text{얼음} + \text{물}) \text{의 무게}} \quad (5-3)$$

여기서 T는 그때의 식품평균 온도[°C]를 나타내고 공정점 이상의 온도이다. 식품의 빙결률이 약 80%가 되면 우리는 식품이 동결된 것으로 느끼게 된다.

[예제 5-1] 가용성성분 함유율 12.8%, 당도 12.5Brix인 사과 주스의 동결점을 추산하라.

[풀이] 사과 주스의 주요 가용성성분은 과당이므로 식 (5-1)에서

$$Wm = 180, X = 12.5\%$$

$$T_f = -\frac{1850}{180} \times \frac{12.5}{(100 - 12.5)}$$

$$\approx -1.5^\circ\text{C} \text{ 이며}$$

이 값은 Riedel의 과습에 관한 경험식에 의하면,

$$T_f = -10X - 50X^2 = -10 \times (12.5/100) - 50 \times (12.5/100)^2 = -1.4^\circ\text{C} \text{ 가 되어 거의 비슷하다. 즉, 12.5Brix의 사과 주스의 동결점은 } -1.5^\circ\text{C} \text{ 이다.}$$

[예제 5-2] 문헌에 의하면 $\text{CaCl}_2, \text{NaCl}, \text{ethylene glycol}$ 의 동결점이 각각 -5.2°C (9.4%), -5.4°C (8.3%), -3.3°C (10%)이었다. 여기서 괄호안의 수치는 수용액의 농도를 나타낸다. 이 자료를 근거로 하여 각각의 성분을 5%씩 함유하는 수용액의 동결점을 추산하라.

[풀이] 문헌의 자료를 식 (5-1)에 대입하여 각각의 분자량을 구하면 $\text{CaCl}_2 = 36.9, \text{NaCl}$

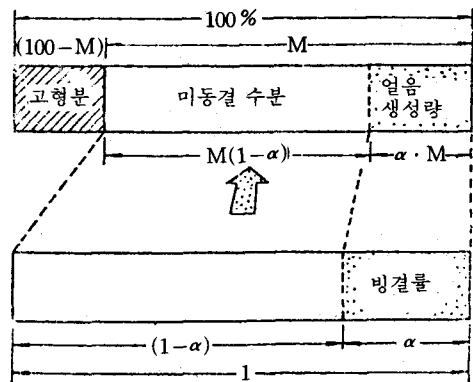
$= 31.0, \text{ethylene glycol} = 62.3$ 이 된다. 이 계산한 분자량을 실제 분자량과 비교하면 CaCl_2 는 1/3, NaCl 은 1/2이고 ethylene glycol 은 1/1이다. 이와같이 식 (5-1)에 의하여 계산한 값과 실제 분자량이 차이가 나는 것은 CaCl_2 와 NaCl 1몰은 묽은 수용액 상태에서 각각 3몰 및 2몰의 이온이 생성되기 때문이다. 따라서 식 (5-2)에서 가용성성분이 전해질인 경우에는 Wm값은 각각 $111/3 = 37, 58.5/2 = 29.3, 62/1 = 62$ 를 대입하여야 한다.

$$T_f = \frac{-1850}{\{100 - (5.0 + 5.0 + 5.0)\}} \times \left[\frac{5.0}{37.0} + \frac{5.0}{29.3} + \frac{5.0}{62.0} \right] = -8.4^\circ\text{C}$$

즉, $\text{CaCl}_2, \text{NaCl}, \text{ethylene glycol}$ 등을 각각 5%씩 함유하고 있는 수용액의 동결점은 -8.4°C 이다.

5-1-2 식품의 동결과정에서의 비열 및 열전도도

동결점 이하의 온도, T[°C]에서의 빙결률을 α , 식품의 총수분함량을 M[%]라 하면, 이 온도에서 고형분, 미동결 수분, 얼음 생성량이 차지하는 비율은 그림 5-1에 나타낸 것과 같이 각각 $(100 - M)\%$, $M(1 - \alpha)\%$, $\alpha M\%$ 이다.



<그림 5-1>

물의 비열은 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 범위에서 표 5-1에 나타낸 것처럼 $4200 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ ($1 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)

이지만 얼음은 2000 J/kg·°C이다. 따라서 동결된 상태의 식품의 비열 Cp는 일반적으로 어는점 이상에서의 비열 Cp보다 작다.

동결점을 전후하여 식품의 비열은 다음의 경험식(Siebel's equation)에 의하여 근사적으로 구할 수 있다.

동결점 이상

$$C_p = 0.008M + 0.2 (\text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (5-4)$$

$$C_p = 33.5M + 837 (\text{J} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (5-5)$$

동결점 이하

$$C_p = 0.003M + 0.2 (\text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (5-6)$$

$$C_p = 12.6M + 837 (\text{J} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (5-7)$$

경험식 이외에 식품의 비열, Cp(J/kg·°C)는 각 성분의 비열, Cps, Cpw, Cpi로부터 구할 수 있다. 즉, 각 성분의 비열은 서로 독립적으로 더할 수 있다고 가정하고 여기에다 동결에 의해서 방출되는 열량을 더해서 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = C_{ps}(1 - M/100) + \{C_{pw} \cdot M(1 - \alpha)/100 + C_{pi} \cdot M\alpha/100 + L(M/100) \cdot \Delta\alpha / \Delta T \quad (5-8)$$

여기서 Cps, Cpw, Cpi는 각각 고형분, 수분, 얼음의 비열이다. L은 물의 빙결잠열(=80kcal/kg 또는 335×10³J/kg)이며, Δα/ΔT는 온도 1°C변화에 따른 빙결률의 변화로 식(5-3)에 의해서 Δα/ΔT=T_f/T²이다. 이것을 식(5-8)에 대입하고 정리하면 다음식을 얻을 수 있다.

$$C_p = C_{ps} + (M/100)(C_{pi} - C_{ps}) + (M/100)(C_{pw} - C_{pi}) \cdot T_f / T - L(W/100) \cdot T_f / T^2 \quad (5-9)$$

이 식으로부터 완전 동결후는

$$C_p = C_{ps} + (M/100)(C_{pi} - C_{ps}) \quad (5-10)$$

동결 개시 전에는

$$C_p = C_{ps}(1 - M/100) + C_{pw}(M/100) \quad (5-11)$$

전술한 고형식품의 비열추산식에서는 식품은 단지 고형분과 수분으로 구성된 것으로 생각하였다. 그러나 실제 고형분은 지방, 탄수화물, 단백질, 회분 등으로 구성되어 있으므로 식품의 조성에 따라 비열에 차이가 생긴다. 각 성

분의 비열로부터 고체식품의 비열을 추산하는 additive model은 여러가지로 제안되어 있다.

$$C_p = 1.424X_c + 1.549X_p + 1.675X_f + 0.837X_a + 4.187X_w \quad (5-12)$$

식(5-12)는 Heldman과 Singh가 제안한 식으로 여기서 Cp의 단위는 kJ/kg·°C이고 X_c, X_p, X_f 및 X_w는 각각 탄수화물, 단백질, 지방, 회분 및 수분의 질량 분률(mass fraction)이다.

수분 함량이 많은 식품의 경우에는 식(5-9)를 사용하여도 오차가 크지 않으나 수분함량이 적거나 특수한 경우에는 성분의 조성을 고려하여야 한다. 예컨대 지방의 열전도도는 물과 얼음보다 상당히 작기 때문에 지방함량이 많은 식품은 지방함량을 고려하여야 한다. 또한 과일, 채소의 경우에는 가스를 함유하고 가스 자체의 비열과 열전도도가 특히 작기 때문에 공기함량(공간률, ε)을 고려하여 수정할 필요가 있다.

물의 열전도도는 0.54W/m·°C이지만 얼음이 되면 약 4배 증가하여 2.21W/m·°C가 된다. 따라서 식품의 열전도도는 동결되면 급속히 증가한다.

동결중 식품의 열전도도, k(W/m·°C)는 식(5-9)과 비슷하게(단, 제 4항은 불필요) 다음 식으로 구할 수 있다.

$$k = k_s + (M/100)(k_i - k_s) - (M/100)(k_i - k_w) \cdot T_f / T \quad (5-13)$$

여기서 k_s, k_w, k_i는 각각 고형분, 미동결 수분, 얼음의 열전도도이다.

동결중 식품의 밀도변화는 비열과 열전도도에 비하여 적기 때문에 무시하는 경우가 많지만 식(5-13)의 각 k대신 각각의 밀도, ρ[kg/m³]로 치환시켜서 계산할 수 있다.

[예제 5-3] 어떤 냉동제품에 관한 분석자료에 의하면 단백질 8.1%, 지방 13.8%, 탄수화물 23.7%이고 나머지는 수분이다. 이 조성에 준하여 이 제품의 비열, 밀도 및 열전도도를 추산하라. 단, 동결점은 -3°C이다.

[풀이] 이 제품의 수분함량은 100 - (8.1 + 13.8 + 23.7) = 54.4%이고, 고형분의 각 성분비는

	물	얼음	단백질	지방	탄수화물
밀도[kg / m ³]	1000	920	1300	950	1530
비열[J / kg · °C]	4200	2000	1700	2100	1300
열전도도[W / m · °C]	0.54	2.21	0.54	0.17	0.31

註. (a) “대구”(Cod, Haddock 등)의 측정치에서 추정하였다.

(b) 응고점을 함유하지 않는 범위의 버터, 돼지기름, 쇠고기 기름 등에서 추산했다.

(c) 밀도나 열전도도는 설탕, 포도당 등의 농후 수용액의 측정치에서 추산했다.

단백질

$$8.1 / (8.1 + 13.8 + 23.7) \times 100 = 17.8\%$$

지방

$$13.8 / (8.1 + 13.8 + 23.7) \times 100 = 30.2\%$$

탄수화물

$$23.7 / (8.1 + 13.8 + 23.7) \times 100 = 52.0\% \text{이다.}$$

따라서 고행분의 비열은 $X_w = 0$, $X_a = 0$ 이라 두어, 식(5-12)을 사용하여 추산하면

$$C_{ps} = 1.424 \times 0.52 + 1.549 \times 0.178 + 1.675 \times 0.302$$

$$= 1.522 \text{ kJ / kg } ^\circ\text{C} = 1522 \text{ J / kg } ^\circ\text{C} \text{이다.}$$

한편 식(5-12)의 각 성분의 비열 대신에 표 5-1에 나타난 각 성분의 비열을 이용하여 계산하면,

$$C_{ps} = 1700 \times 0.178 + 2100 \times 0.302 + 1300 \times 0.520 = 1350 \text{ J / kg } ^\circ\text{C} \text{이다.}$$

사용한 각성분의 추정값에 따라 고행분의 비열에는 다소 차이가 있으나 engineering 계산에는 큰 문제가 되지 않는다. 동일방법으로 additive model을 가정하여 고행분의 밀도와 열전도도를 구하면,

$$\rho_s = 1300 \times 0.178 + 950 \times 0.302 + 1300 \times 0.520 = 1310 \text{ kg / m}^3$$

$$k_s = 0.54 \times 0.178 + 0.17 \times 0.302 + 0.31 \times 0.520 = 0.309 \text{ W / m } \cdot ^\circ\text{C} \text{이다.}$$

그러므로 이 제품의 동결점 이상 온도에서의 비율은,

$$\begin{aligned} C_p &= C_{ps}(1 - M/100) + C_w(M/100) \\ &= 1350 \times (1 - 0.544) + 4200 \times 0.544 \\ &= 2900 \text{ J / kg } \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

또 동결점 이하 온도, $T[^\circ\text{C}]$ 에서는

$$\begin{aligned} C_p &= 1350 + 0.544(2100 - 1350) + 0.544(4200 \\ &\quad \times (-3 / T^2) \\ &= (-1.76 - 3.43 / T + 546 / T^2) \times 10^3 \text{ J / kg } \cdot ^\circ\text{C} \text{이다.} \end{aligned}$$

동결점 이상에서의 밀도는

$$\rho = 1310(1 - 0.544) + 1000 \times 0.544 = 1140 \text{ kg / m}^3$$

또 동결점 이하의 온도 $T[^\circ\text{C}]$ 에서는

$$\begin{aligned} \rho &= 1310 + 0.544(920 - 1310) - 0.544(920 \\ &\quad - 1000)(-3) / T \\ &= 1100 - 130 / T \text{ kg / m}^3 \text{이다.} \end{aligned}$$

이와 마찬가지로 열전도도는 동결점 이상에서

$$k = 0.309(1 - 0.544) + 0.54 \times 0.544 = 0.43 \text{ W / m } \cdot ^\circ\text{C}$$

동결점 이하에서는

$$\begin{aligned} k &= 0.309 + 0.544(2.21 - 0.31) - 0.544(2.21 \\ &\quad - 0.54)(-3) / T \\ &= 1.34 + 2.73 / T \text{ W / m } \cdot ^\circ\text{C} \text{가 된다.} \end{aligned}$$

그리고 식(5-4)~(5-7)의 Siebel식에 의해서 비열을 구하면, 동결 전은 2660이고 완전 동결 후에는 1520[J / kg · °C]이다.

[예제 5-4] 선박용 동결장치의 연구를 위해서 반복실험에 내구성이 있는 어류 대용물을 사용한 예가 있다. 이것은 폴리비닐 포르말린 발포성 플라스틱 스폰지를 1%의 CaCl_2 를 가한 2% 한천 수용액에 1시간 동안 담구어 흡수시켜서 만든 $20 \times 5 \times 3 \text{ cm}$ 의 블록이다. 문헌에 보고된 다음의 물성을 이용하여 동결 전, 후의 열특성을 추산하라. 단, 프

라스틱 스폰지의 겉보기밀도는 1300kg / m³ 이고, 한천액에 담긴 블럭의 겉보기 밀도는 1020kg / m³이다. 또 물성표에 의하면 폴리비닐 포르말린의 밀도는 1300kg / m³이고 비열은 1670J / kg · °C이며 열전도도는 0.15W / m · °C이다.

[풀이] 블럭 1m³당 포함된 용액의 양은 1020-140=880kg이고, 이 용액 880kg 중 1%(=8.8kg)가 CaCl₂이고 2%(=17.6kg)는 한천이다. 그러므로 용액에서 97%(880×0.97=853.6kg)가 수분이다. 그리고 이 블럭 내에서 고행분이라고 볼 수 있는 것의 성분비를 구하면,

폴리비닐포르말린	140kg	84.1%
CaCl ₂	8.8kg	5.3%
한천	17.6kg	10.6%

계	166.4kg	100%

용액중에 CaCl₂ 1%를 함유하고 있으므로 동결점은 (예제 5-2 참조)

$$T_f = -1850 / 37 \times 0.01 / (1 - 0.01) = -0.5^\circ\text{C}$$

가 된다.

단, 한천은 분자량이 커 빙점강하 효과가 적기 때문에 한천에 의한 빙점강하는 무시하였다. 한천의 열특성은 분명하지 않으나 탄수화물과 비슷한 물성을 갖고 있다고 가정하고 염화칼슘의 양을 무시하면 고행분의 비열과 열전도도는 다음과 같다.

$$C_{ps} = 1670 \times 0.84 + 1300 \times 0.11 = 1546 \text{ J / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$k_s = 0.15 \times 0.84 + 0.31 \times 0.11 = 0.16 \text{ W / m} \cdot ^\circ\text{C}$$

블럭중의 수분함량은 $(853.6 / 1020) \times 100 = 83.6\%$ 이다. 따라서 동결점 이상에서의 비열은,

$$C_p = 1546(1 - 0.836) + 4200 \times 0.836 = 3765 \text{ J / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

가 되고

동결점 이하의 온도, T[°C]에서는

$$C_p = 1546 + 0.836 \times (2000 - 1546) + 0.836(4200 - 2000)(-0.5) / T - 335 \times 10^3 \times 0.836 \times (-0.5) / T^2 = 1925 - 920 / T + 140 \times 10^3 / T^2 \text{ J / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

가 된다.

또 열전도도는 동결점 이상에서는

$$k = 0.16(1 - 0.836) + 0.54 \times 0.836 = 0.48 \text{ W / m} \cdot ^\circ\text{C}$$

동결점 이하의 온도, T[°C]에서는

$$k = 0.16 + 0.836(2.21 - 0.16) - 0.836(2.21 - 0.54)(-0.5) / T = 1.86 + 0.70 / T \text{ W / m} \cdot ^\circ\text{C}$$

가 된다.

즉, 어류대용물의 비열과 열전도도의 추정값은 동결점 이상에서

$$\text{비 열 } 3765 \text{ J / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\text{열전도도 } 0.48 \text{ W / m} \cdot ^\circ\text{C}$$

동결점 이하의 온도, T[°C]에서

$$\text{비 열 } 1925 - 920T + 140 \times 10^3 / T^2 \text{ J / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\text{열전도도 } 1.86 + 0.70 / T \text{ W / m} \cdot ^\circ\text{C}$$

5-2 식품동결을 위한 흡열량

초기온도, T₀[°C]인 식품을 동결점, T_f[°C]보다 낮은 최종(평균)온도, T[°C]까지 동결시킬 때 흡수된 열량은 T₀에서의 엔탈피, H₀[J/kg]와 T에서의 엔탈피, H[J/kg] 차이로 나타낼 수 있다. 일반적으로 식품에 있어서 dH/dT = C_p라는 관계를 이용하면 동결과정에서 총 흡열량, Q[J/kg]는 다음 식과 같다.

$$Q = H_0 - H = \int_T^{T_0} C_p dt = \int_T^{T_0} C_p dt + \int_T^{T_f} C_p dt = Q_1 + Q_2 \quad (5-14)$$

식(5-14)의 제 1항, Q₁은 동결전의 냉각과정에서 제거되는 흡열량이며 제 2항, Q₂는 동결중에 제거되는 흡열량이다. 따라서 식(5-14)에 식(5-9)를 대입하여 적분하면 Q₁과 Q₂는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

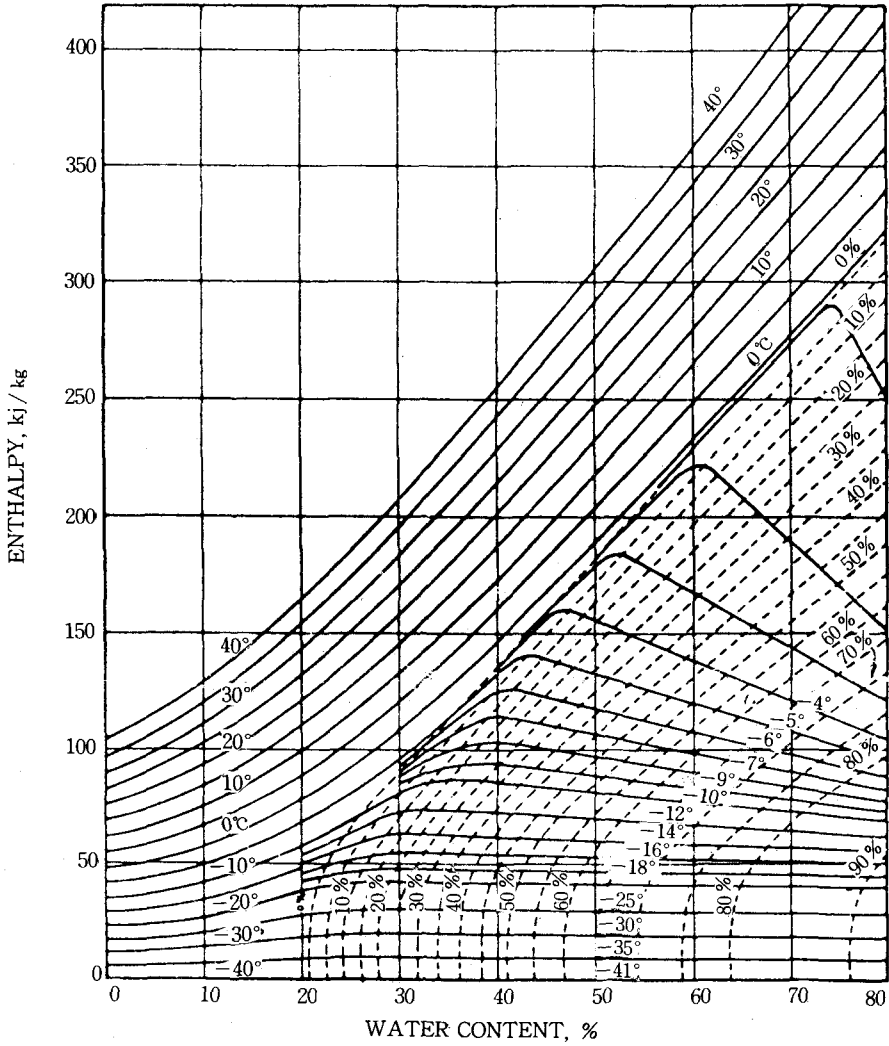
$$Q_1 = \{C_{ps}(1 - M / 100) + C_{pw} M / 100\} \times (T_0 - T_f) \text{ J / kg} \quad (5-15)$$

$$Q_2 = \{C_{ps} + (M / 100)(C_{pi} - C_{ps})\} \times (T_f - T) + (M / 100)(C_{pw} - C_{pi}) T_f \times \ln(T_f / T) + L(M / 100)(1 - T_f / T) \text{ J / kg} \quad (5-16)$$

식품을 동결시키는데 제거해야하는 흡열량의 전통적인 계산법은 식품을 고행분, 비동결수분, 얼음의 3개 부분으로 나누어

$$\Delta H = H_0 - H = \Delta H_s + \Delta H_u + \Delta H_l + \Delta H_L \quad (5-17)$$

여기서 H_s는 고행분으로부터 제거되는 현열, H_u는 비동결 수분으로부터 제거되는 현열, H_L



〈그림 5-2〉 쇠고기의 엔탈피-조성도표

는 얼음으로부터 제거되는 현열, H_L 은 빙결 잠열이다. 식 (5-16)에서 가운데 항의 $\ln(T_f/T)$ 를 근사식 $(T_f/T-1)$ 로 치환하면 식 (5-17)과 완전히 일치하게 된다.

엔탈피 차이를 도표상에서 구할 수 있도록 종축에 엔탈피, 횡축을 수분함량으로 표시한 각종식품의 엔탈피-조성도표가 많은 참고서에 인용되어 있다.(그림 5-2)

표 5-2와 같은 엔탈피표로부터 수분함량의

차를 보정하여 엔탈피 변화를 추산하는 것도 가능하다. 또한 각종 식품의 엔탈피-조성도표에서는 -40°C 에서의 엔탈피를 0 J/kg 으로 할 경우 -20°C 에서는 $39 \times 10^3\text{ J/kg}$, -30°C 에서는 $1.8 \times 10^3\text{ J/kg}$ 이 되고 함수율 $M[\%]$ 에 따라 동결점에서는 $4280M - 21 \times 10^3\text{ J/kg}$, $+20^{\circ}\text{C}$ 에서는 $4420M + 45 \times 10^3\text{ J/kg}$ 이 되는 특성이 있다는 보고가 있다. 이 특성을 식품동결의 엔탈피 변화를 추산하는데 이용하면 편리하다.

그러나 추산하는 온도범위에서 지방의 응고 용해를 일으키는 식품인 경우에는 거기에다가 $40\sim 50\times 10^3\text{J}/\text{kg}$ 을 가산할 필요가 있다고 한다.

[예제 5-5] 수분함량이 65%이고 지방함량이 적은 10°C 의 쇠고기를 -25°C 까지 동결시킬 때 제거하여야 하는 열량을 추산하라. 단, 쇠고기의 동결점은 -15°C 로 가정한다.

[풀이] (a) 기본식을 사용하면 구하면, 수분을 제외한 35%의 고형분은 비열이 $1700\text{J}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$ 인 단백질이라고 가정할 수 있다. 식(5-15)에 의해 냉각열량은

$$Q_1 = \{1700(1-0.65) + 4200 \times 0.65\} \times (10+1.5) = 38200\text{J}/\text{kg}$$

마찬가지로 식(5-16)에서 동결을 위한 흡열량은

$$Q_2 = \{1700 + 0.65(2100 - 1700)\} \times (-1.5 + 25) + 0.65(4200 - 2100)(-1.5) \times \ln(1.5/25) + 335 \times 10^3 \times 0.65 \times (1 - 1.5/25) = 46100 + 5800 + 204700 = 256600\text{J}/\text{kg}$$

따라서 총 흡열량은 $Q = Q_1 + Q_2 = 38200 + 256600 = 294800\text{J}/\text{kg}$

(b) 표 5-2의 엔탈피도표를 이용하여 구하면,

표 5-2에 의해 수분함량이 74%인 쇠고기의 각 온도에서의 엔탈피는 $332900\text{J}/\text{kg}$ ($+10^\circ\text{C}$) $41500\text{J}/\text{kg}$ (-20°C), $19200\text{J}/\text{kg}$ (-30°C)이다. -25°C 의 엔탈피는 -20°C 와 -30°C 의 엔탈피를 산술평균하면 $(19200 + 41500)/2 = 30400\text{J}/\text{kg}$ 이 된다. 따라서 표에 의하여 엔탈피 차를 구하면,

$$\Delta H' = Q' = 332900 - 30400 = 302500\text{J}/\text{kg}$$

을 얻을 수 있다.

한편, 수분함량 65%의 쇠고기에 대해서는 같은 양의 고형분을 함유한 수분함량 74%의 쇠고기 $(= (1-0.65)/(1-0.74) = 1.346\text{kg})$ 로부터 초과된 수분 $(= 0.74 \times 1.346 - 0.65 \times 1000 = 0.346\text{kg})$ 의 동결열량을 빼 것이 수분함량이 65%인 쇠고기 1kg에 해당하는 열량을 나타낸다고 생각할 수 있다. 수분 0.346kg 을 10°C 에서 -25°C 까지 동결하는데

제거하여야 하는 열량은,

$$0.346 \times \{4200(10+1.5) + 335 \times 10^3 + 2100(-1.5+25)\} = 149700\text{J}$$

이 된다. 한편, 수분함량이 74%인 쇠고기 1.346kg 의 엔탈피 변화는 $1.346 \times Q = 1.346 \times 302500 = 407200\text{J}$ 이다. 그러므로 수분함량 65%인 쇠고기 1kg이 동결되는데 제거하여야 하는 열량은 $407200 - 149700 = 257500\text{J}/\text{kg}$ 이 된다.

(c) 엔탈피-조성도표를 이용하여 구하면, 그림 5-2의 엔탈피-조성도표를 이용하여 구하면 횡축 수분 65%에서 수직선을 올려 온도 10°C 선과의 교점에서 좌측의 엔탈피 값을 읽으면 수분 65%인 쇠고기의 엔탈피는 $H_0 = 290 \times 10^3\text{J}/\text{kg}$ 이고, 또한 같은 방법으로 -25°C 선과의 교점에서 좌측의 엔탈피를 읽으면 $H = 30 \times 10^3\text{J}/\text{kg}$ 이 된다.

따라서 10°C 에서 -25°C 까지 동결시키기 위하여 제거하여야 하는 열량은,

$$Q = \Delta H = 290 \times 10^3 - 30 \times 10^3 = 260 \times 10^3\text{J}/\text{kg}$$

이다.

(d) 엔탈피-조성도표 근사식을 이용하여 구하면,

-25°C 에서 엔탈피(-40°C 를 기준)를 -20°C , -30°C 엔탈피의 평균으로 보면 $(39000 + 18000)/2 = 28000\text{J}/\text{kg}$ 이다. 또 동결점(-1.5°C)에서는 $4280 \times M - 21000 = 4280 \times 65 - 21000 = 257000\text{J}/\text{kg}$

마찬가지로 $+20^\circ\text{C}$ 에서는 $4420M + 45000 = 4420 \times 65 + 45000 = 332000\text{J}/\text{kg}$ 이 된다.

동결점 이상의 온도 범위에서는 엔탈피 증가가 온도 증가에 비례(즉, 비열이 일정하다)한다고 보면 $+10^\circ\text{C}$ 에서의 엔탈피는 위의 값에서 구할 수 있다.

$257000 + (332000 - 257000)(10+1.5)/(20+1.5) = 257000 + 40100 = 297100\text{J}/\text{kg}$ 따라서 총 엔탈피 차는 $297100 - 28000 = 270000\text{J}/\text{kg}$ 이 된다. 즉, 수분함량이 65%인 쇠고기의 $+10\sim -25^\circ\text{C}$ 사이의 엔탈피 차는 기본식에 의하면 $294800\text{J}/\text{kg}$, 표 5-2의 엔탈피도표를 이용하여 구하면 $257500\text{J}/\text{kg}$, 엔탈피-조성도표를 이용

표 5-2 여러가지 식품의 엔탈피(L.Riedel의 측정에 의한 것)

식품의 종류	수분함량 W/W (%)	0 ₂ +30 ^o C 에서의 비열 kg/ ^o C	각 온도에서의 엔탈피(KJ/kg) (-40 ^o C에서는 0KJ/kg이다)									
			-30	-20	-15	-10	-5	0	+5	+10	+20	+30
소 고 기	74.0	3.52	19.2	41.5	54.4	72.4	104.3	298.5	314.8	332.9	368.4	402.0
돼지고기(지방 8%)	70.0	3.43	19.2	40.6	53.6	70.8	100.9	281.4	298.5	316.1	351.3	385.2
대 구 (Cod)	80.3	3.68	20.1	41.9	56.1	74.1	105.1	322.8	341.2	360.1	381.0	434.2
청 어(지방20%)	63.8	3.35	20.1	42.3	56.1	73.2	101.3	278.4	296.4	314.4	348.8	382.7
난 백	86.5	3.80	18.4	38.5	50.2	64.5	87.1	351.3	370.5	389.4	427.1	465.5
난 황	50.0	3.10	18.4	38.9	50.7	64.9	84.6	228.2	246.2	268.0	303.5	334.1
전 란	74.0	3.68	18.4	38.9	52.3	66.2	85.8	308.1	328.2	349.2	389.6	441.3
버 터(지방82%)	16.0	-	16.8	35.2	45.6	58.2	74.9	139.4	157.8	179.6	227.8	363.8
라 드	water free	-	14.8	31.1	40.6	51.9	64.5	82.5	107.6	125.2	152.0	195.1
쌀 밥	35	2.55	17.6	35.2	46.5	66.6	109.7	125.6	137.7	150.7	173.8	201.0
롤 빵	45	2.81	17.6	34.2	46.5	66.2	112.6	171.2	184.6	198.9	226.1	253.3
오렌지쥬스	89.0	3.89	16.8	38.5	55.7	75.4	118.9	356.7	376.8	400.7	437.5	479.0
콩 (미숙)	75.8	3.56	17.6	43.5	60.7	86.7	144.9	312.3	330.3	347.1	384.4	390.2
시 금 치	90.2	3.89	16.8	33.1	48.6	62.8	88.8	362.6	386.9	402.4	444.2	485.7
딸 기	89.3	3.94	16.8	38.9	53.6	72.9	109.3	363.8	384.3	401.1	440.0	482.7

주) 난황과 전란의 비열은 +15~+30^oC 온도 범위에 적용된다.

하면 260000J/kg, 도표근사식을 이용하면 270000J/kg이 된다.

[예제 5-6] 식품의 냉각 동결 실험용 block은 methyl cellulose에 물을 가하고 동결점 조정을 위하여 식염을, 방부제로서 p-chloro-m-cresol을 소량 첨가하여 plastic film으로 포장한 200×100×50mm의 block으로 조성은 아래와 같다.

Methyl cellulose(수분함량 5%)	10 kg
물	31.3 kg
식염	0.228kg
p-chloro-m-cresol	0.031kg
계	41.56 kg

또 동결점은 식염을 가하지 않을 경우 -0.60^oC이었다.

이 시험 block에 관해 +20^oC~-40^oC의 온도 엔탈피 곡선을 그려라. 단, methyl cellulose의 비열은 1460J/kg^oC이다.

[풀이] Methyl cellulose에 함유된 물은 cellulose에 고정된 것으로 보고 가수량과 식염 첨가량으로부터 빙점강하를 구한다. 식(5-1)에서

$$T_f = -(1850/29.3) \times (0.228/31.3) = -0.46^{\circ}\text{C}$$

따라서 동결점은 -0.6-0.46=-1.06^oC로 예상할 수 있다.(예제 5-2 참조)

이 block의 함수율 M은 (31.3/41.56)×100=75.3%이고, methyl cellulose는 (10/41.56)×100=24.1%를 차지한다. 따라서 고형분의 대부분은 methyl cellulose이므로 methyl cellulose와 물에 중점을 두어서 계산해야 한다.

$$Q_1 = (1460 \times 0.241 + 4200 \times 0.753) \times (20 - T) = 3510(20 - T) \text{ J/kg 이 된다.}$$

또 T가 동결점(T_f=-1.06^oC) 이하인 경우는 T_f로부터 T까지 냉각시키는데 제거하여

야 하는 열량은 식 (5-15)에 의해서

$$Q_2 = \{1460 + 0.573(2100 - 1460)\} \times (-1.06 - T) + 0.753(4200 - 1460) \times T \times \ln(-1.06 / T) + 335 \times 10^3 \times 0.753 \times \{1 - (-1.06 / T)\}$$

$$= 1940(-1.06 - T) + 2060(-1.06) \times \ln(-1.06 / T) + 252.3 \times 10^3 \times \{1 - (-1.06 / T)\}$$

가 된다. Q_2 에 T 에 -40°C 를 대입하여 계산하면 동결점에서의 엔탈피 H_f 를 구할 수 있다.

$$H_f = 1940(40 - 1.06) + 2060(-1.06) \times \ln(1.06 / 40) + 252.3 \times 10^3 \times (1 - 1.06 / 40)$$

$$= 75500 + 7900 + 245600 = 329000 \text{ J / kg}$$

또 Q_1 에 있어서 $+20^\circ\text{C}$ 에서 동결점까지 내리는데 제거되는 열량, $3510 \times (20 + 1.06) -$

$$= 73900 \text{ J / kg}$$

을 H_f 에 더한 값 $32900 + 73900 = 402900 \text{ J / kg}$ 은 $+20^\circ\text{C}$ 에 있어서의 엔탈피 H_{20} 이라고 할 수 있다.

따라서 동결점 이상의 임의의 온도 $T[^\circ\text{C}]$ 에 있어서의 엔탈피, H 는

$$H = H_{20} - Q_1 = 402900 - 3510(20 - T)$$

$$= 332700 + 3510T \text{ J / kg}$$

($T \geq T_f$)가 된다.

또 동결점 이하의 온도에서는

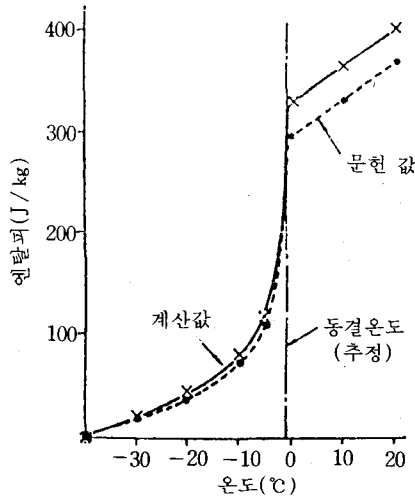
$$H = H_f - Q_2 = 78800 + 1940T - 2180 \ln(T / -0.6) + 267400 / (-T) \text{ J / kg}$$

($T \leq T_f$)가 된다.

위의 식에서 임의의 온도 T 에 따라서 H 를 구하고, 이것을 문헌 data와 비교하기 위하여 표를 만들었다.

T[°C]	20	10	0	-5	-10	-20	-30	-40
H[J/kg]	403.1	367.9	332.7	119.2	81.3	47.0	22.2	0
문헌의 H	370.7	33.9	297.1	113.8	73.2	38.9	18.8	0

즉, 시험 Block이 $+20^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$ 의 온도 엔탈피 곡선은 그림 5-3과 같이 된다.



<그림 5-3>

(계속)