

# 凍結過程 中の 魚肉의 熱力學的 特性에 關한 研究

## II. 加熱 및 凍結 過程 中の 魚肉의 熱物性 變化

金正翰 · 崔暎準\* · 金珉龍 · 孔在烈\*\*

麗水水產大學 冷凍工學科 · \*統營水產專門大學 水產加工科

\*\*釜山水產大學校 生物工學科

# Studies on Thermodynamics Characteristics of Fishes in Freezing Processes

## II. Changes on Thermophysical Properties of Fishes in Heating and Freezing Processes

Jeong-Han KIM · Yeung-Joon CHOI\* · Min-Yong KIM  
and Jai-Yul KONG\*\*

*Department of Refrigeration Engineering, Yosu National Fisheries College,  
Yosu, 550-180, Korea*

*\*Department of Fisheries Processing, National Tong-Yeong Fisheries Technical College,  
Tong-Yeong, 650-160, Korea*

*\*\*Department of Biotechnology and Bioengineering, National Fisheries University of Pusan,  
Pusan 608-737, Korea*

On heating and freezing food-stuffs, it is very important to obtain informations about thermophysical properties of fishes for designing of freezing and heating equipment and analyzing of physico-chemical reaction during storage. It is particularly necessary to measure denaturation enthalpy, temperature, latent heat of freezing, activation energy, enthalpy, entropy and free energy on freezing and heating rate.

In this study, DSC was used to study effects of freezing and heating rate on thermophysical properties and denaturation temperature on scanning rate 2.5~10.0 °C/min. On increasing scanning rate, denaturation temperature of protein and lipid increased and freezing point, activation energy, enthalpy, entropy were decreased. In freezing process free energy of fishes were found to be 14.2~18.9 kcal/mol.

### 緒 論

魚肉의 凍結貯藏 및 凍結魚肉의 加熱工程에서 필수불가결한 요인인 凍結 및 加熱條件의 最適化, 裝置의 設計 및 理化學의 品質變化를 규명하기 위한 지표로서 熱物性이 중요하며, 이 들 熱物性 및 魚肉의 凍結貯藏 및 加熱工程中的 品質變化에 影

響을 주는 因子 中 큰 比重을 차지하는 것이 凍結 및 加熱速度로 알려져 있다. 그러나 測定의 어려움으로 熱物性에 대한 速度論的 研究는 많지 않으며 最近 DSC의 活用이 增大됨에 따라 反應速度論的 研究가 可能하게 되었다.

凍結過程 中の 凍結速度를 고려한 反應速度論的 研究는 Barley malt whisky와 물-에탄올 混合液에

이 논문은 1990년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

대한 研究로부터 시작되었으며(Koga and Yoshizumi, 1979) 各種 澱粉의 低溫에서의 冷却速度에 따른 凍結點, 凍結潛熱 및 熱物性變化(엔탈피, 엔트로피, 자유에너지)에 대한 研究는 發表된 바 있다(Kim, 1990). 最近 Codfish, Haddock의 低溫에서의 엔탈피에 變化에 대하여 理論式을 提示하고 實驗値와 比較하였으나 凍結速度를 考慮하지 않은 狀態에서 比較되었으며(Chen, 1986) 魚肉의 凍結速度에 따른 熱力學的 物性의 變化에 대한 研究는 거의 없는 實情이다.

그러므로 本 研究에서는 2.5~10.0℃/min의 加熱 및 冷却速度에서 魚肉의 蛋白質 및 脂質의 加熱變性溫度와 變性엔탈피의 變化를 DSC를 利用하여 測定하고, 凍結過程에서는 凍結點, 凍結潛熱 및 凍結反應速度常數를 測定함으로서 活性化에너지를 구하고 이를 利用, 低溫物性인 엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지와 冷却速度와의 關係 규명함을 그 目的으로 하였다.

### 材料 및 方法

本 研究에 使用된 材料로는 고등어(*Scomber japonicus*), 정어리(*Sardinops melanosdicta*), 새우(*Trachypenaeus*), 대구(*Gudus macrocephalus*), 명태(*Theragro chalcogramma*)를 使用하였으며, 凍結實驗用은 未凍結狀態의 新鮮한 것을 購入하여 表皮, 內臟 및 뼈를 除去하고 세절기로 세절한 다음 試料로 使用하였다. 加熱實驗用은 새로운 시료를 사용하여 강제통풍식 냉장에서 -15℃로 5일간 貯藏한 후 6時間 自然空氣解凍시켜 表皮, 內臟 및 뼈를 除去, 세절한 다음 試料로 使用하였다.

凍結 및 加熱速度에 따른 熱物性 測定을 위하여 DSC 4(Perkin-Elmer Co.)를 使用하였으며, 冷却速度 및 加熱速度 2.5℃/min, 5.0℃/min, 10℃/min의 범위에서 發熱 및 吸熱反應曲線을 구하였다.

Fig. 1은 魚肉의 DSC 反應曲線을 나타내며 구해진 DSC 反應曲線의 面積은 凍結潛熱 및 加熱變性엔탈피를 나타낸다.  $T_0'$ 는 변성곡선의 접선과 base line과의 접점으로서 실제적인 변성 onset point이며,  $T_p$ 는 열유속이 최대인 점으로서 반응최대온도를 나타낸다. 凍結過程 中の 反應速度常數는 Yoshizumi의 方法에 의하여 反應開始溫度( $T_0$ )와 反應終了溫度( $T_c$ ) 구간을 등은 10등분하여 Partial area kinetics program에 의하여 曲線 全面積(A)에 대한 각 등분 溫度에서의 부분면적(a)의 比率과 熱流速(dH/dt) 및 冷却速度(V)의 關係式으로부터

구하였다. 活性化에너지는 Arrhenius式에 의하여, 凍結過程 中の 엔탈피 및 엔트로피의 變化는 Johnson의 反應速度와 熱物性의 關係式으로부터 구하였다.

$$\ln k_f = \ln \left( \frac{V_f \cdot (dH/dt)}{A - a} \right) = \ln C - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \dots\dots (1)$$

$$\Delta F = R \cdot T \ln \frac{b \cdot T}{K \cdot h} \quad \dots\dots (2)$$

$$\Delta H = E_a - R \cdot T = T\Delta S + \Delta F \quad \dots\dots (3)$$

여기서, R: 氣體常數(kcal/mol·kg·K), K: 平衡常數(-), h: Plank 常數(kcal/s) 및 b: Boltzmann 常數(kcal/℃)이다.

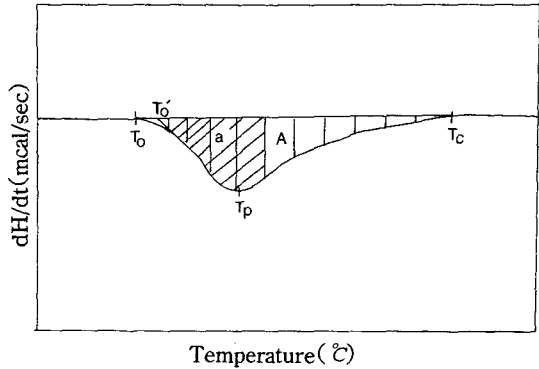


Fig. 1. Thermal analytical curve of fish in DSC

### 結果 및 考察

#### 1. 魚肉 蛋白質 및 脂質의 加熱變性

魚肉 蛋白質 및 脂質의 變性엔탈피는 加熱速度에 따라서 큰 차이를 보이지 않았으나 Heat flux (dH/dt) 및 變性溫度는 魚種과 加熱速度에 따라 多少 差異를 보였다. 加熱速度 10℃/min에서의 DSC 發熱曲線은 Fig. 2와 같으며, 加熱速度 2.5, 5.0 및 10.0℃/min에서의 Heat flux는 脂質 0.06 mcal/sec 以下, 蛋白質 0.04 mcal/sec 以下로서 Kim et al. (1991)이 發表한 魚肉을 同一한 速度로 凍結한 경우의 heat flux 5~15 mcal/sec와는 상당한 差異를 보였다.

加熱速度에 따른 魚肉蛋白質의  $T_0'$ 는 Table 1에서 보는 바와 같이 55~71℃였으며, 加熱速度가 2.5℃/min에서 10℃/min로 增加함에 따라  $T_0'$ 는 2~12℃의 偏差를 나타내므로서 加熱速度의 影響이 큰 것을 알 수 있었다. 또한 變性엔탈피는 0.07~0.17 cal/g였다.

脂質의 吸熱曲線(加熱速度 10℃/min)에서의  $T_0$ ,

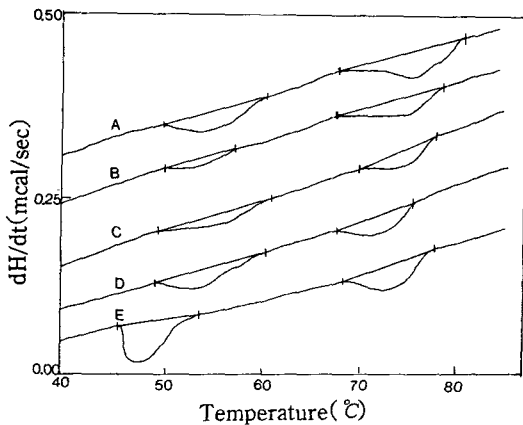


Fig. 2. Endothermic curve of fishes on heating rate 10 °C/min  
(A: Shrimp, B: pollack, C: Mackerel, D: Cod, E: Sardine)

Table 1. Denaturation temperature and enthalpy of protein in fishes on heating rate

Heating rate (°C/min)	Kinds				
	Cod	Pollack	Shrimp	Mackerel	Sardine
10.0	70.36	70.65	65.86	64.11	68.46
5.0	68.56	65.55	57.94	57.16	58.12
2.5	68.01	62.66	56.20	55.02	56.10
$\Delta H(\text{cal/g})$	0.07	0.07	0.08	0.10	0.17

$T_0'$ ,  $T_p$ ,  $T_c$ 의 변화는 Table 2와 같으며 각 시료의 지질 함량은 새우 0.5%로 가장 적었으며, 대구와 명태 0.9%, 고등어 5.3%, 정어리 7.2%였다. 지방질의 함량이 높을수록  $T_0'$ 는 낮고  $T_0$ 와  $T_c$ 는 약 10°C의 편차를 보였다. 지방질의 변성엔탈피는 0.04~0.13cal/g으로서 단백질의 변성엔탈피보다는多少 높은 값을 나타내었으나 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 2. Denaturation temperature and enthalpy of lipid in fishes (heating rate: 10 °C/min)

Temp (°C)	Kinds				
	Cod	Pollack	Shrimp	Mackerel	Sardine
$T_0$	50.25	50.50	49.75	49.20	42.26
$T_0'$	50.41	50.61	52.26	50.10	45.44
$T_p$	53.20	52.00	55.05	52.20	46.96
$T_c$	60.60	60.75	59.92	59.90	53.28
$\Delta H(\text{cal/g})$	0.07	0.04	0.05	0.06	0.13

## 2. 魚肉의 低溫物性

### (1) 凍結反應速度常數와 活性化에너지

冷却速度 2.5, 5.0, 10.0 °C/min에서 測定한 生鮮魚肉의 發熱曲線으로부터 Fig. 1과 (1)式에 의하여 凍結反應常數를 구하였다. 새우의 凍結反應常數의 대수값( $k_f$ )과 絕對溫도의 逆數( $T^{-1}$ )와의 關係를 Fig. 3에 나타내었으며, 대구, 명태, 고등어, 정어리도 동일한 方法으로 구하였으며, 水分함량은 각각 75.6, 80.1, 77.5, 73.3, 74.2%였다. 魚肉의 凍結反應常數는 0.01~0.5( $s^{-1}$ )의 값을 나타내었으며 凍結點以下로 溫度가 낮아질수록 凍結反應速度常數의 對數값( $\ln k_f$ )은 큰 값을 나타내었다.

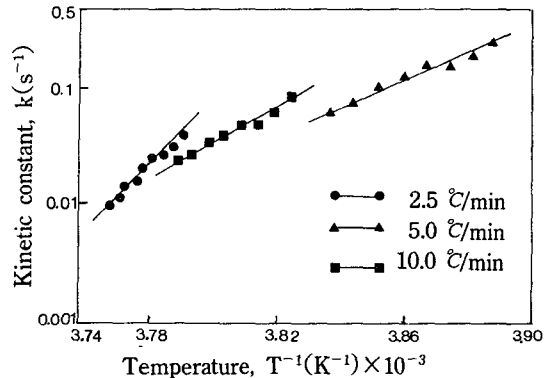


Fig. 3. Log  $k_f$  versus  $1/T$  plot of the freezing process of shrimp

또한 冷却速度가 클수록 Slope는 減少하였으며, Slope로부터 구한 活性化에너지는 Fig. 4와 같다. 凍結過程 中の 活性化에너지는 冷却速度가 增加할수록 減少하는 傾向을 보였고, 水分含量도 다소 影響이 있는 것으로 나타났다. 水分이 凍結過程 中の 活性化에너지와 關係가 있음은 水分이 주로 凍結에 關與하므로 水分含量이 많을수록 活性化에너지에도 影響을 미치는 것으로 생각된다.

### (2) 엔탈피 · 엔트로피 및 자유에너지

各種 魚肉의 冷却速度와 엔탈피 및 엔트로피의 關係를 Table 3, Table 4에 나타내었다. 冷却速度 2.5~10.0 °C/min에서 魚肉의 엔탈피는 200~600kcal/mol, 엔트로피는 0.31~0.53 kcal/mol·K였으며 冷却速度가 增加할수록 엔탈피와 엔트로피는 活性化에너지와 同一하게 減少하는 傾向을 보였다. 자유에너지는 冷却速度와는 뚜렷한 상관關係를 보이지 않았으므로 溫度와의 함수關係를 알아보기 위하여 各種 魚肉의 發熱曲線을 Partial area kinetics program에 의하여 10등분한 각 점의 溫度와 자유에너

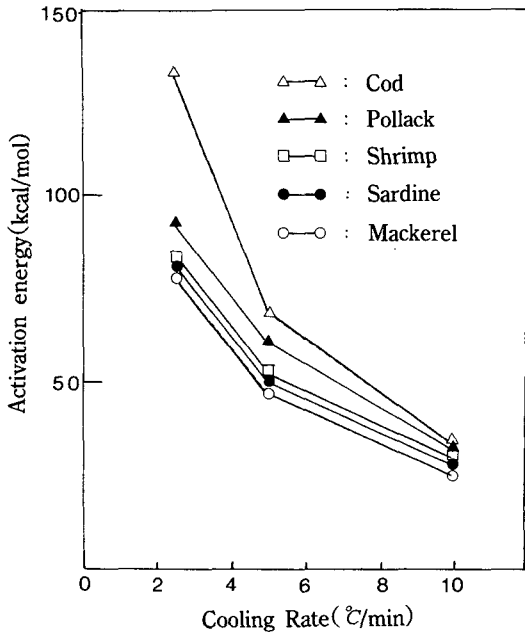


Fig. 4. Relation of cooling rate and activation energy of fishes

Table 3. Relation of cooling rate and enthalpy in freezing processes (Unit: kcal/mol)

Materials	Cooling rate( °C/min)		
	2.50	5.0	10.0
Cod	598.2	319.8	223.4
Pollack	563.5	308.1	217.9
Shrimp	580.6	289.4	210.2
Mackerel	490.2	277.3	200.2
Sardine	512.7	290.5	202.3

Table 4. Relation of cooling rate and entropy in freezing processes (Unit: kcal/mol K)

Materials	Cooling rate( °C/min)		
	2.50	5.0	10.0
Cod	0.53	0.50	0.37
Pollack	0.51	0.48	0.37
Shrimp	0.52	0.43	0.34
Mackerel	0.49	0.46	0.34
Sardine	0.50	0.43	0.31

지의 값을 Plot한 결과 자유에너지는凍結過程 中の 凍結溫度 의존성을 나타내었으며, 溫度가 下降

할수록 減少하였다. 각 溫度範圍에서의 자유에너지는  $-5^{\circ}\text{C}$  이상에서는  $18.91\sim 16.34(\text{kcal/mol})$ ,  $-5^{\circ}\text{C}\sim -10^{\circ}\text{C}$ 에서는  $16.34\sim 15.16(\text{kcal/mol})$ ,  $-10^{\circ}\text{C}\sim -20^{\circ}\text{C}$ 에서는  $15.16\sim 14.21(\text{kcal/mol})$ 의 값을 나타내었다.

### 3. 冷却溫度와 凍結點 降下 및 凍結潛熱

冷却速度  $2.5\sim 10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서의 各 魚肉의 발열 반응개시온도는 Table 5와 같다. 各 魚肉의 발열 반응개시온도는  $-10.5^{\circ}\text{C}\sim -17.1^{\circ}\text{C}$ 로서 冷却速度가 增加할수록 降下되는 경향을 보였다. 各 시료의 지질 함량은 대구 0.7%, 명태 0.6%, 새우 0.8%, 고등어 5.6%, 정어리 7.1%였다. 수분함량이 적은 고등어, 정어리가 대구, 명태, 새우에 비하여 발열반응개시 온도는 낮게 나타났으며, 冷却速度가 增加할수록 各 魚肉의 발열반응개시온도는 근소한 차이를 나타내었다.

Table 5. Effect of cooling rate on Initial exothermic temperature of fishes

Materials	Cooling rate( °C/min)		
	2.50	5.0	10.0
Cod	-11.0	-11.3	-15.1
Pollack	-10.5	-12.8	-14.2
Shrimp	-10.1	-12.2	-15.8
Mackerel	-14.3	-15.0	-16.7
Sardine	-14.8	-15.7	-17.1

凍結潛熱과 冷却速度와의 관계는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 큰 變化없이 일정한 값을 나타내었고, 지방 함량이 차이가 있음에도 불구하고 水分含量 만의 의존성을 나타내었다. 이들 결과로 부터 동결 잠열은 組成成分 中 脂肪의 含量보다 水分의 의존성이 높은 것을 알 수 있었으며, 동결잠열 값은  $50.0\sim 59.5\text{kcal}$ 로서 지금까지 사용하고 있는 동결잠열의 계산식(수분함량 $\times 80$ )에 의하면 계산한  $58.6\sim 64\text{kcal}$ 와는 차이를 보였다.

## 要 約

各種 魚肉의 凍結 및 加熱過程 中の 理化學的 品質變化의 규명하고 低溫貯藏 및 加熱條件의 確立과 裝置의 設計를 위하여 必要로하는 熱物性과 變性溫度를 DSC를 利用 測定함으로서 다음의 結果를 얻었다.

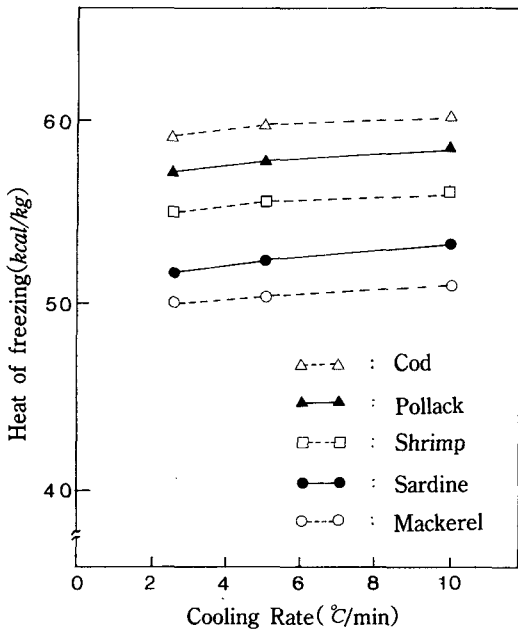


Fig. 5. Relation of cooling rate and heat of freezing in freezing process

1. 魚肉의 발열반응개시온도는 냉각속도가 증가할수록 降下하였으며, 활성화에너지, 엔탈피 및 엔트로피는 냉각속도의 증가와는 相反되는 경향을 보였다. 凍結潛熱은 냉각속도에 關係없이 거의 一定한 값을 나타내었다.
2. 魚肉의 凍結過程 中の 자유에너지의 變化는 냉각속도와 組成成分의 影響보다는 溫度에 의한 影響이 큰 것으로 나타났다.
3. 魚肉속의 脂質 및 蛋白質의 變性溫度는 加熱속도와 相關關係를 나타내었으며, 脂質의 含量이 많을수록 變性溫度가 낮게 나타났다. 變性엔탈피는 각각 0.04~0.13, 0.07~0.17cal/g의 값을 얻었다.

參 考 文 獻

Eliasson, A. C. and P. O. Hegg. 1990. Thermal stability of wheat gluten. *Cereal Chemistry*, 57, 436~437.  
 Chen, J. Y. et al. 1984. Evaluation of water binding capacity(WBC) of food fiber sources. *J. Food Sci.*, 49, 59~63.  
 Bull, H. B. and B. Keith. 1970. Water and solute binding by proteins. *Arch. of Bioche. and Bioph.*, 137, 299~305.

Donovan, J. W. 1977. A study of the Baking process by differential scanning calorimetry. *J. Sci. Food Agric.*, 28, 571~578.  
 Quinn, J. R. et al. 1980. Differential scanning calorimetry of meat proteins as affected by processing treatment. *J. Food Sci.*, 45, 1146~1149.  
 Kent, M. et al. 1984. Cost 90 collaborative measurements of thermal properties of foods. *J. Food Eng.*, 3, 117~150.  
 Keppeler, R. A. and J. R. Boose. 1970. Thermal properties of frozen sucrose solutions. *Trans. ASAE*, 13, 335~339.  
 Lorentz, K. 1976. Physico-chemical properties of lipid-free cereal starches. *J. Food Sci.*, 41, 1357~1359.  
 Wratten, F. T. et al. 1969. Physical and thermal properties of rough rice. *Trans. ASAE*, 12, 801~803.  
 Wada, K. et al. 1979. Differtial thermal analysis (DTA) applied to examining gelatinization of starches in foods. *J. Food Sci.*, 44, 1366~1372.  
 Koga, K. and H. Yoshizumi. 1979. Differential Scanning Calorimetry(DSC) studies on the Freezing processes of water- ethanol mixtures and distilled spirits. *J. Food Sci.*, 44, 1386~1389.  
 Kim, M. Y. et al. 1990. Studies on the measurement of thermal diffusivity and thermophysical characteristics of defatted and nondefatted starches. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 22(1), 1~6.  
 Kim Jeong Han et al. 1991. Studies on Thermodynamic Characteristics of Fishes in Freezing Processes. *J. Refrigeration Engineering and Air Conditioning*, 10(2), 35~40.  
 大下城一等. 1978. 粉の熱特性. 三重大學農學部 學術報告, 57號, 115~150.  
 山田豊一. 1978. 馬鈴薯の傳熱特性について. *農化*, 44, 587~590.  
 矢野俊正. 1978. 食品の傳熱特性. *New Food Industry*, 20, 55~73.  
 貝沼圭二. 1976. 糖質の化學. *東京化學同人*, 4, 124~129.  
 1991년 8월 30일 접수  
 1991년 9월 12일 수리