

豆腐의 傳熱物性 및 有効熱傳導度의 推定

2. 大豆蛋白質의 固有熱傳導度 測定과 豆腐의 有効熱傳導度의 推定

孔 在 烈

釜山水產大學 冷凍工學科

Thermophysical Properties of the Soybean Curd and Prediction of its Thermal Conductivity

2. The "intrinsic" thermal conductivity of soybean protein and prediction of the thermal conductivity of soybean curd

Jai-Yul KONG

Department of Refrigeration and Food Preservation Engineering, National Fisheries University of Busan, Nam-gu, Busan, 608 Korea

Four heat conduction models were examined for defatted soy-protein curds in order to get the "intrinsic" thermal conductivity of soy-protein. As the result of examination, the "intrinsic" thermal conductivities of soy-protein, frozen and unfrozen states, were determined on the basis of series model to be 0.488 W/m.K and 0.300 W/m.K, respectively.

By using the "intrinsic" thermal conductivity values of soybean protein and the series model, the effective thermal conductivity of soybean curds, with and without fat, at frozen and unfrozen states, was predicted satisfactorily.

The temperature dependency of the effective thermal conductivity of soybean curd was mostly observed to correlate with the thermal conductivity of water and ice.

序 論

畜魚肉類, 乳製品, 野菜, 쿠스類 等 食品의 有効熱傳導度의 測定值는 그 數가相當한 量에 達한다. 이를 測定值를 集約整理한 예로서는 Woodams and Nowrey(1968), Kostaropoulos(1971), Morley(1972), Qashou et al (1972), Cuevas and Cheryan (1978), Polley et al (1980)等을 들 수 있다. 그러나, 이를 食品의 有効熱傳導度(λ_e)의 推定法은 確立되어있지 않고 있다. 特히 食品中 固體(半固體包含)食品의 有効熱傳導度는 첫째, 組成成分의 分率,

둘째, 그 食品의 組成成分 個個의 固有熱傳導度, 셋째, 그 食品系에서의 成分相互間의 空間分布 等이 相互複雜한 樣相으로 관계하고 있으므로 이들의 究明없이 不均質系 固體(半固體包含)食品의 有効熱傳導度의 推定은 不可能한 일이다. (Kong et al, 1980) 食品의 成分中 重要한 蛋白質 및 碳水化物은 물 또는 脂肪과는 대조적으로 그 固有熱傳導度가 未知의 狀態에 있으며 化學的으로는 純粹物質(homogeneous materials)로 精製하는 것이 可能하나 热傳導의 側面에서 보면 空氣 또는 結合水를 包含하는 不均質物質(heterogeneous materials)로 存在하므로 그 固有熱傳導의 直接的인 測定이 現在로서는 대단

히 困難하다. (Kong et al, 1982C) 그러나 몇몇 연구자들이 蛋白質 또는 炭水化物을 多量 含有한 食品의 乾燥狀態(固形分)에서의 热傳導度를 測定하고 있는 試圖가 있었다.

蛋白質의 热傳導度에 관한 최초의 報告로서는 Poppnick et al (1966)의 生體의 流體 및 소肝等의 有効熱傳導度를 추정코자 Cellulose nitrate의 열전도도, $\lambda_s=0.18$ [W/m.k]를 蛋白質의 固有熱傳導度로 사용한 바 있으며, Harper and El sahrig (1964)는 乾燥 배, 乾燥 사과, 乾燥 쇠고기 等의 固形分의 열전도도, $\lambda_s=0.285$ [W/m.k]를, Triebes and King(1966)은 乾燥 칠면조(Turkey breast)의 열전도도, $\lambda_s=0.285$ [W/m.k]를, 그리고 Yamada(1972)는 水分含量 10.8%와 온도 135°C에서 쌀의 열전도도, $\lambda_s=0.291$ [W/m.k]를 報告한 바 있다. 또한 Kostaropoulos et al (1975)은 壓縮된 凍結乾燥커피의 열전도도, $\lambda_s=0.248$ [W/m.k]를, Van den Berg and Lentz(1975)는 유기화합물의 열전도로 부터 固形分의 열전도도, $\lambda_s=0.17$ [W/m.k]를 추정하여 肉類의 有効熱傳導度를 추정한例가 있다.

이상에서 보는 바와같이 固形分의 热傳導度들은 공기, 물 그리고 잡다한 成分을 포함한 狀態下의 測定值 또는 推定值라는 점에서 많은 문제를 内包하고 있으며, 이들은 固形分의 热傳導度는 될 수 있을지 언정, 蛋白質 또는 炭水化物의 固有熱傳導度인 것은 결코 아니다(Kong et al, 1982b). 反面에 2개의 成分을 갖는 不均質系의 有効전도와 成分間의 空間分布를 고려한 理論式은 상당수 제안 되어 있다. 12개의 傳熱모델을 수집 整理한 Kostaropoulos et al (1975), Kunii and Smith (1960), Tsao (1961) 및 Kopelman (1972) 등에 의하여 상당수 제안 되어 있다. 이들 이론식들에 의하면 複雜多端한 成分과 空間分布構造를 하고 있는 自然食品의 λ_e 값을 推定하기란 너무나 간단한 감마저든다. 이런점에 注目하여 不均質系 食品인 豆腐의 各成分中, 蛋白質과 脂肪의 热物性値를 測定하여 前報에 이미 發表한 바 있으며(Kong, 1982d), 本報에서는 大豆蛋白質의 固有熱傳導度의 推定方法을 開發하여 成分이 相異한 3종류의 豆腐의 有効熱傳導度를 推定한 결과 凍結相 또는 未凍結相에서 高精度로 推定이 可能했으므로 그 結果를 報告한다.

材料 및 實驗方法

1. 材 料

美國產 大豆 1kg을 25°C의 물5l에 24시간 洗滌한 후, 다시 물갈이를 하여 3分동안 粉碎하여 懸濁液을 만든다. 이것을 100°C 3分간 加熱하고, 綿布로 걸려 豆乳 약 6l를 만든 다음, 1M CaCl₂ 120ml를 가하여, 1000 rpm으로 교반하면서, 78~85°C에서 凝固시켰다. 이를 冷却시킨 다음 과잉 CaC₂와 殘餘 炭水化物을 除去하기위하여 10餘回에 걸쳐 물갈이를 하고, 水分含量을 調節하기 위해 適當히 압착하여 成型한 뒤 實驗에 사용하였다. 脱脂豆腐의 경우는 大豆를 n-heptane으로 大豆油를 抽出한 脱脂大豆로 製調했으며 大豆와 脱脂大豆를 1:3 比率로 混合 製調한 것을 試料로 사용했다.

成分含量의 定量

水分含量은 凍結乾燥定量法으로, 脂質은 AOAC (1975)의 Soxhlet法으로, 蛋白質은 Kjeldahl法으로 각각 定量했다. 水分定量의 경우는 Karl Fischer定量法도併用했다.

2. 實驗方法

有効熱傳導度의 測定

有効熱傳導度 λ_e 값은 一次元 非定常 热傳導法으로 측정했다. 즉, 前報(Kong, 1982c)에 報告한 바와같이 시료 내부의 한점에서 거리-시간을 측정하는 代身 實驗全過中 시간이 지남에 따른 變化 測定하여 最小自乘法을 사용하여 K_e 를 측정한 다음, 有効熱傳導度 λ_e 값은 式1을 사용하여 구했다.

$$\lambda_e = K_e \cdot C_{pm} \cdot \rho_m \times 1000 \quad (1)$$

式(1)의 C_{pm} 과 ρ_m 에 대한 實驗식은 前報에서 報告한 바와같이 각각, 式2와 3으로 주어진다.

$$C_{pm} = C_{p,w} \cdot X_w^w + C_{p,p} \cdot X_p^w + C_{p,F} \cdot X_F^w \quad (2)$$

$$\rho_m = \rho_w \cdot X_w^v + \rho_p \cdot X_p^v + \rho_F \cdot X_F^v \quad (3)$$

大豆蛋白質의 固有熱傳導度의 決定

Fig 1에 보여주는 바와같이 2成分系脱脂豆腐의 λ_e 값을 推定하기 위해 간단하고合理的이라 생각되는 傳熱model을 선정한 다음, 그 model各各에 선택적으로 合當한 理論式을 導入하고 λ_2 값을 먼저 假定한 다음, λ_e 의 계산치와 實測値간의 差의 계급값이 최소차승법으로 求한 최소값으로서, 左側圖表中의 ②의 그림과 같은 관계를 가장 잘 만족시켰을 때의 $\lambda_2 (= \lambda_p)$ 값을

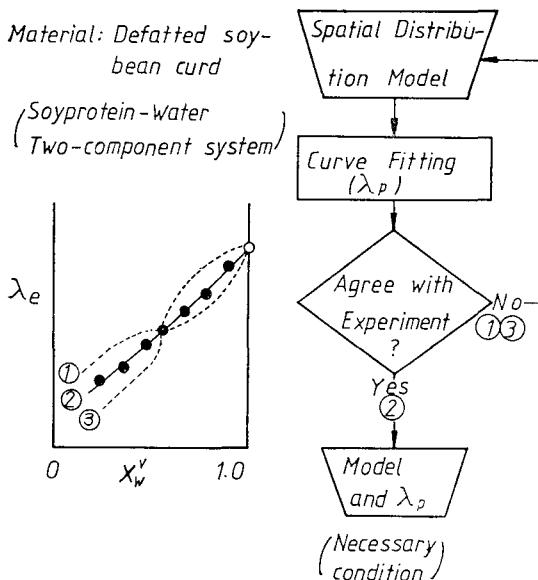


Fig. 1. An approach for obtaining right model and λ_p .

구하고자 하는 大豆蛋白質의 固有熱傳導度로 決定했다.
同時に 그에 선택적으로 도입했던 model을 脱脂豆腐의 傳導傳熱을 推定하는데合理的인 model임을 확인하였다. 使用한 model은 Table 1에 表示했다.

Table 1. The models used for predicting the effective thermal conductivities of heterogeneous two or three components food system

Model	Theoretical equation	Remarks
	$\lambda_e = \lambda_1 X_1^V + \lambda_2 X_2^V + \lambda_3 X_3^V$	Parallel
	$\lambda_e = \frac{1}{\frac{X_1^V}{\lambda_1} + \frac{X_2^V}{\lambda_2} + \frac{X_3^V}{\lambda_3}}$	Series
	$\lambda_e = \frac{\lambda_1 / \lambda_2 + (n-1) \lambda_1 - (n-1) \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_2 + (n-1) \lambda_1 + \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)}$ $n=3, \text{for sphere}$	Hamilton et al.
	$\lambda_e = \lambda_1 \left[X_1^V + \frac{X_2^V}{\phi + (2/3)(\lambda_1/\lambda_2)} \right]$ $\phi: \text{function of } (\lambda_1/\lambda_2) \text{ and state of packing.}$	Kunii-Smith

各理論式中の λ_1 은 連續相의 열전도도를 나타내며 λ_2 는 非連續相(分散相)의 열전도도를 나타낸다.

Hamilton and Crosser (192)에 의해 계산된 model은 n 의 값이 $n=3$ 일 때 Maxwell-Eucken model (Eucken, 1940) 과 같아진다.

豆腐의 λ_e 의 계산치를 구하는데 사용된 각成分의

傳熱 物性值는 Table 2에 表示했다(Kong, 1982a).¹⁰⁾

Table 2. Thermal properties used to predict the effective thermal conductivity of soybean curd

Material	C_p [kJ/kg·K]	ρ [kg/m ³]	λ [W/m·K]
Water (0°C)	4.19	1.000×10^3	0.553
Ice (-10°C)	2.00	0.919 "	2.30
Proteins	1.26*	1.30 " *	—
Fats & Oil	2.1~1.6*	0.93~0.90 " *	—

* Measured

結果 및 考察

1. 有効熱傳導度, λ_e 의 測定

Table 3에는 미동결상태의 2成分系 脱脂豆腐 및 3成分系 全脂豆腐의 有効 열전도도 λ_e 의 측정치를 식(1)에 의해 求한 결과이다. 2成分系 脱脂豆腐의 경우 λ_e 값은 同一온도하에서 試料의 水分含量이 增加함에 따라 λ_e 의 값이 커지며, 같은水分含量을 가진 試料일지라도 溫度가 上昇함에 따라 λ_e 의 값이 커져가고 있는 傾向을 나타냈으나, 이는 물의 열전도도의 온도依存性에 基因한 것으로 생각된다.

3成分系 全脂豆腐의 경우에도 2成分系 脱脂豆腐와 거의 유사한 傾向을 나타내고 같은水分含量을 가진 試料라 할지라도 脱脂豆腐에 比해 λ_e 의 값이 작은 것은 그 고유열전도도가 물에 比해 매우 작은 脂肪을 含有하고 있기 때문이다.

Table 4에는 동결상태의 脱脂豆腐 및 全脂豆腐의 λ_e 의 측정치를 식1에 의해 求한 결과이다. 水分含量, 脂肪含量에 의한 寄與度는 미동결상태와 유사하며同一組成의 試料라 할지라도 溫度가 하강함에 따라 λ_e 의 값이 커져가는 경향 역시, 試料中의 열음(冰)의 溫度依存性에 基因한 것으로 생각된다.

2. 大豆蛋白質의 固有熱傳導度, λ_p 의 推定

Fig. 2는 未凍結상태(0°C)의 2成分系 脱脂豆腐의 實測值와 Fig. 1에서 보여준 바와 같이 4개의 모델해석에 의해 구해진 λ_e 의 計算值와의 比較를 나타낸 것이다. 實線으로 된 曲線은 直列모델과 Maxwell and Eucken(1940) 모델에 의한 計算結果이고, 點線으로 된 直線은 並列모델과 Kunii and Smith(1960) 모델에 의한 計算結果이다. 각 모델에 의한 계산치는 實測值에 漸近하고 있어서 모델의適合性을 判斷하기는 매우 困難하다, Fig. 3과 같이 試料를 凍結

孔 在 烈

Table 3. Effective thermal conductivity of unfrozen soybean curd at temperatures between 0 and 20°C

	Volume fraction of composition [-]			Effective thermal conductivity, λ_e [W/m·K]				
	X_w^v	X_p^v	X_f^v	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C
Defatted soybean curd	0.9296	0.0704	trace	0.521	0.532	0.544	0.551	0.565
	0.9007	0.0993	"	0.508	0.521	0.529	0.538	0.551
	0.8375	0.1285	"	0.495	0.509	0.515	0.524	0.535
	0.8165	0.1738	"	0.479	0.489	0.497	0.502	0.513
	0.7876	0.2124	"	0.464	0.474	0.481	0.487	0.494
Whole soybean curd	0.8912	0.0651	0.0437	0.478	0.492	0.500	0.500	0.514
	0.8584	0.0870	0.0582	0.459	0.471	0.478	0.485	0.490
	0.8086	0.1144	0.0770	0.428	0.439	0.447	0.459	0.464
	0.7680	0.1388	0.0932	0.406	0.416	0.424	0.435	0.440
	0.7381	0.1567	0.1052	0.382	0.401	0.408	0.411	0.423

Table 4. Effective thermal conductivity of frozen soybean curd at temperatures between -5 and -20°C

	Volume fraction of compositions [-]			Effective thermal conductivity, λ_e [W/m·K]			
	X_w^v	X_p^v	X_f^v	-5°C	-10°C	-15°C	-20°C
Defatted soybean curd	0.9397	0.0603	trace	1.83	1.81	1.89	1.93
	0.9125	0.0875	"	1.69	1.72	1.77	1.90
	0.8378	0.1622	"	1.43	1.47	1.48	1.46
Whole soybean curd	0.9166	0.0505	0.0329	1.40	1.41	1.42	1.43
	0.8677	0.0808	0.0515	1.08	1.09	1.23	1.14
	0.7609	0.1449	0.0942	0.737	0.782	0.779	0.800

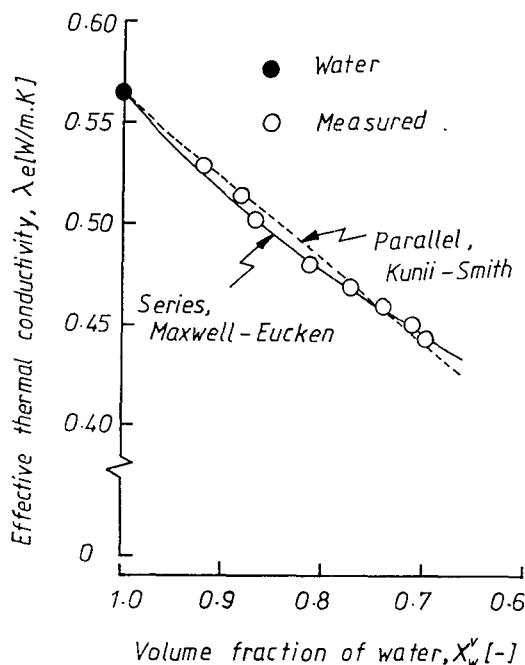


Fig. 2. Effect of composition on thermal conductivity of unfrozen defatted soybean curd (Fat/protein:0.0)

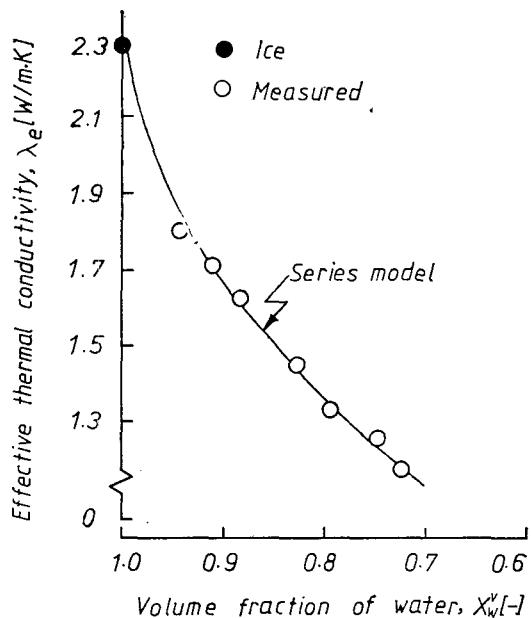


Fig. 3. Effect of composition on thermal conductivity of frozen defatted soybean curd (Fat/protein:0.0).

(-10°C)했을 경우 直列모델 만이 實驗結果에 適用이 가능하여 계산치와 實測値은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 잘一致했다. 다른 3모델의 경우는 適用이 不可能했다. 따라서 이를 모델해석에 의한 結果로 부터 大豆蛋白質의 固有熱傳導度 λ_p 값은 未凍結狀態에서 $\lambda_p=0.300[\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}]$ 이고, 凍結狀態에서 $\lambda_p=0.488[\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}]$ 로 推定되었다.

3. 大豆蛋白質의 固有熱傳導度의 妥當性의 檢討

前述한 바와같이 直列모델에 의해 推定된 大豆蛋白質의 固有熱傳導度, $\lambda_p=0.300$ (未凍結時)와 $\lambda_p=0.488$ (凍結時)의 妥當性 여부를 檢討하기위하여 3成分系 豆腐에 適用해 보았다.

Fig. 4에서 未凍結狀態(0°C)의 水—蛋白質—脂質로 구성된 2種類의 豆腐의 λ_e 의 實測値와 直列모델과 3成分의 各各의 固有熱傳導度, $\lambda_p=0.300, \lambda_w=0.553$

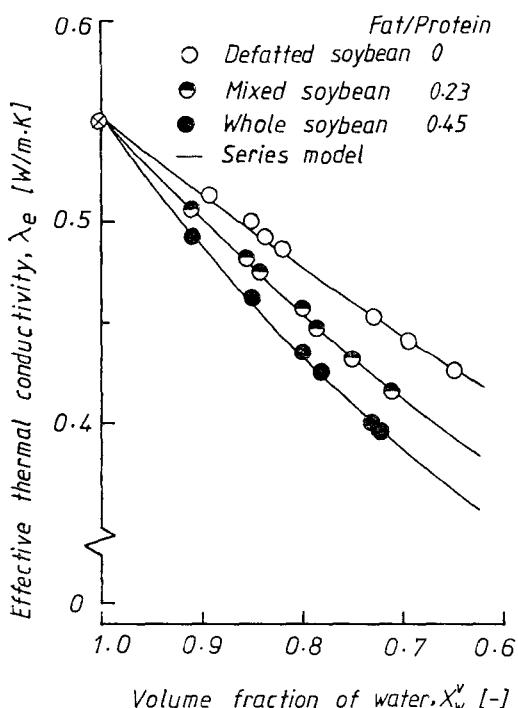


Fig. 4. Comparison of measured and predicted thermal conductivity of unfrozen soybean curd.

(Table 3) 및 $\lambda_f=0.160$ (Table 2)를 利用한 計算値를 比較하였다. 實測値와 計算値는 잘一致하였으며 표준편차는 1% 정도였다. 또한 凍結狀態

(-10°C)의 경우는 Fig. 5에 나타냈는데, 脂質의 含量이 다른 2種類의 豆腐의 λ_e 實測値와 直列모델과 3成分의 各各의 固有熱傳導度 $\lambda_p=0.488, \lambda_w=2.40$ (Table 2) 및 $\lambda_f=0.140$ (Table 2)를 利用한 計算値와 比較한 결과, 표준편차는 3% 정도로서 양자는 잘一致함을 보여 주고 있다.

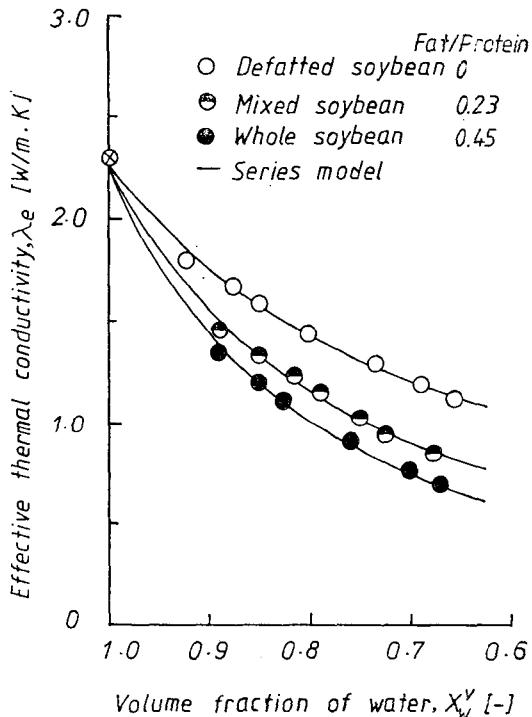


Fig. 5. Comparison of measured and predicted thermal conductivity of frozen soybean curd.

이상의 結果를 Table 3과 4에서 나타낸 바와같이 $5^{\circ}\text{C}, 10^{\circ}\text{C}, 15^{\circ}\text{C}, 20^{\circ}\text{C}$ 의 未凍結狀態나 $-5^{\circ}\text{C}, -15^{\circ}\text{C}$ 및 -20°C 의 凍結狀態에 있어서도 實測値와 計算値는 잘一致함을 보여 주었으며 λ_p 값은 0.300과 0.488로서 溫度에 依存하지 않았다. 이의 結果는 紙面 관계상 생략했다.

要 約

1) 2成分系 脱脂豆腐의 有効熱傳導度(λ_e)를 $0\sim20^{\circ}\text{C}$ 및 $-5\sim-20^{\circ}\text{C}$ 의 涼温대에서 측정한 結果, 水分含量의 增減에 따라 λ_e 값도 增減했으며, 凍結點以上의 온도帶에서는 溫度의 上昇과 함께 λ_e 값도 커지고, 凍結點以下에서는 溫度의 下降과 함께 λ_e 값

孔 在 烈

이 커졌다.

2) 3成分系 豆腐의 有効熱傳導는 水分含量이 增加함에 따라 λ_e 값은 커져가나 脂質의 含量이 增加함에 따라 λ_e 값은 작아졌다. λ_e 값의 溫度依存性은 2成分系 脱脂豆腐의 경우와 類似했다.

3) 大豆蛋白質의 固有熱傳導度는 未凍結狀態에서 $\lambda_p=0.300[W/m\cdot K](0\sim 20^\circ C)$ 이고, 凍結狀態에서 $\lambda_p=0.488[W/m\cdot K](-5\sim -20^\circ C)$ 였으며 이들은 實驗溫度범위내에서 溫度依存性을 나타내지 않았다.

4) 大豆蛋白質의 固有熱傳導度의 추정치 $\lambda_p=0.300$ 과 $\lambda_p=0.488$ 의 妥當性을 脂質의 含量이 相異한 2종류의 3成分系 豆腐에 適用한 結果, 實測值와 計算值는 잘一致했다.

謝 辭

本研究의 一部는 1981년도 韓國科學財團 研究費에 의해 이루어 진것임을 밝히고, 지면을 통하여 謝意를 表합니다.

使 用 記 號

C_p : specific heat capacity [$kJ/kg\cdot K$]

q : heat flux [$kcal/h$]

T : temperature [$^\circ C$] [K], if specified

X^v : volume fraction [—]

X^w : weight fraction [—]

K : thermal diffusivity [m^2/s]

λ : thermal conductivity [$W/m\cdot K$]

ρ : density [kg/m^3]

Subscript

e : effective value

m : mean value

f : fat or oil

p : protein

s : solid

w : water

1 : continuous phase

2 : dispersed phase

3 : "

文 献

AOAC. 1975. "Official Method of Analysis," 20th ed., p.234. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D.C.

Cuevas, R. and M. Cheryan. 1978. Thermal conductivity of liquid foods-A review. J. Food Proc. Eng. 2, 238-255.

Eucken, A. 1940. Allgemeine Gesetzmässigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände. Forsch. Gebiete Ingenieur. Ausgabe A, 11 (1), 6.

Hamilton, R. L. and O. K. Crosser. 1962. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1(3), 187-191.

Harper, J. C. and A. F. El Sahrigi. 1964. Thermalconductivities of gas-filled porous solids. Ind. Eng. Chem. Fnndamentals 3, 318-324.

Kong, J. Y., O. Miyawaki, and T. Yano 1980. Effective thermal dif-fusivities of some protein gels. Agric. Biol. Chem., 44(8), 1905-1910.

Kong, J. Y., O. Miyawaki, K. Nakamura and T. Yano. 1982a. The "Intrinsic" thermal conductivity of some wet proteins in relation to their hydrophobicity: Analysis on gelatin gel. Agric. Biol. Chem., 46(3), 783-788.

Kong, J. Y., O. Miyawaki, K. Nakamura and T. Yano. 1982b. The "Intrinsic" thermal conductivity of some wet proteins in relation to their average hydrophobicity: Analyses on gels of egg-albumin, wheat gluten and milk casein. Agric. Biol. Chem., 46(3), 789-794.

Kong, J. Y. 1982c. On the effective thermal diffusivity of water-protein-fat food system. Bull. Korean Fish. Soc. 15(2), 154-160.

Kong, J. Y. 1982d. Thermophysical properties of a soybean curd and predictionrof its thermal conductivity (1). Measurement of thermophysicl properties of a soybean curd. Bull. Korean Fish. Soc. 15(3), 211-218.

Kopelman, I. J. 1966. Transient heat transfer and thermal properties in food system. Ph. D. thesis, Michigan State Univ ,

豆腐의 傳熱物性 및 有効熱傳導度의 推定

- East Lansing, MI. Quoted in Heldman, D. R. and D. P. Gorby. 1975. Prediction of thermal conductivity in frozen foods. *Trans. ASAE.* 18, 740-749.
- Kostaropoulcs, A. E. 1971. Wärmeleitzahlen von Lebensmitteln und Methoden zu deren Bestimmung. Heft 16, Berichtsheft der Fachgemeinschaft Lufttechnische und Trocknungs-Anlagen im VDMA, 6 Frankfurt/M-niederrad 71-Postfach 320.
- Kostaropoulos, A. E., W. Wolf and W. E. L. Spiess. 1975. Modelle für die theoretische Bestimmung der Wärmeleitzahl inhomogener poröser Stoffe. *Lebensm-Wiss. u.-Technol.* 8, 177-180.
- Kunii, D. and M. Smith. 1960. Heat transfer characteristics of porous rocks. *A. I. Ch. E. J.* 6, 71-78.
- Morley, M. J. 1972. Thermal properties of meat: tabulated data. Meat Research Institute Special Report No. 1. Meat Research Institute. Langford, Bristol, England.
- Polley, S. L., O. P. Snyder and P. Kotnour. 1980. A compilation of thermal properties of foods. *Food Techn.*, 34(11), 76-94.
- Poppendiek, H. F., R. Randall, J. A. Breedon, J. E. Chamber and J. R. Murphrey. 1966. Thermal conductivity measurements and predictions of biological fluids and tissues. *Cryobiol.* 3, 319-327.
- Qashou, M. S., R. I. Vachon and Y. S. Toulkian. 1972. Thermal conductivity of foods. *Trans. ASHRAE.* 78(Part 1), 165.
- Triebes, T. A. and C. J. King. 1966. Factor influencing the rate of heat conduction in freeze drying. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 5, 430-436.
- Tsao, G. T. N. 1961. Thermal conductivity of two-phase materials. *Ind. Eng. Chem.*, 53(5), 359-368.
- Van den Berg, L. and C. P. Lenlz. 1975. Effect of composition on thermal conductivity of fresh and frozen foods. *J. Inst. Can. Sci. Techn. Aliment.* 8, 79-88.
- Woodams, E. E. and J. E. Nowrey. 1968. Literature values of thermal conductivities of foods. *Food Techn.* 22, 494-502.
- Yamada, T. 1972. The thermal conductivity of unpolished rice. *J. Agric. Chem. Soc. Japan* 46, 665-669.