

동결 과정중의 전분의 열역학적 특성에 관한 연구

공재열·김민용*·정진웅**

부산수산대학 생물공학과, *냉동공학과

**한국식품개발연구원

Measurement of Thermophysical Properties of Various Starches in the Freezing Processes

Jai-Yul Kong, Min-Yong Kim* and Jin-Woong Cheong**

Department of Biological Science and Technology

**Department of Refrigeration Engineering, National Fisheries University of Pusan, Pusan*

***Korea Food Research Institute, Banwol, Kyonggi-do*

Abstract

The freezing point(t_f), latent heat of freezing(ΔH_f) and kinetic constant of freezing(k_f) were determined from DSC thermogram at cooling rate $-2.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim -10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The freezing point of various starches was decreased with an increase in cooling rate, and that of whole starches were lower than defatted starches. Changes of the latent heat of freezing was not observed at above cooling rate $-2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The latent heat of freezing(ΔH_f) could be deduced as a function of water content(W) as follows:

$$\Delta H_f = 0.700W - 13.048, (\text{Kcal/kg}) \quad (35\% \leq W \leq 70\%)$$

$$\Delta H_f = 1.569W - 73.861, (\text{Kcal/kg}) \quad (W \geq 70\%)$$

In the water content range 35~90(wt %), the activation energy of various starches in freezing process was determined 126~270 Kcal/mol.

Key words: starches, freezing, thermophysical properties

서 론

고탄수화물 식품 및 곡물류의 장기보존과 제과, 제빵용 반죽의 품질향상을 위한 저장조건의 최적화, 저장장치의 설계, 동결과정중의 이화학적 품질변화를 규명하기 위해서는 열역학적 전열물성을 필요로 하며 여기에는 동결점, 동결점열, 냉각속도 및 활성화에너지 등이 관여한다. 저온저장을 이용한 고탄수화물 식품의 품질향상 및 보존에 대하여 Bechtel 등⁽¹⁾은 빵(수분함량 32~37wt%)은 -6.7°C 에서 동결하기 시작하여 -17.8°C 에서는 수분의 감소율이 거의 나타나지 않았으며, 포장된 롤빵을 -17.8°C 에서 저장한 결과 8주 동안 신선한 상태로 유지되었고 Kulp 등⁽¹⁾은 제빵용 원료를 동결과정인 $-12.0 \sim -17.8^{\circ}\text{C}$ 에서 저장한 것이 동결완료 상태인 $-23.3 \sim -28.9^{\circ}\text{C}$ 에서

저장한 경우보다 제조후 품질이 우수하였으므로 제빵용 원료를 저온상태에서 저장함으로서 품질향상을 가져올 수 있다고 보고하였다. 곡물류의 저온저장의 지표가 되는 동결점은 옥수수(수분함량 73.9%)와 감자(수분함량 81.2%)가 동일하게 -0.61°C , 고구마(수분함량 68.5%)가 -1.27°C 로 알려져 있으나 아직 밀과 쌀에 대한 연구결과는 없는 실정이며 각종 식품의 동결점은 발표된 문헌치가 많으나 동결속도 및 냉각속도의 영향을 고려하지 않은 상태에서 측정되어 왔다⁽²⁾. 최근에 동결점에 대한 냉각속도의 영향에 대하여 Koga 등⁽³⁾은 barley malt whisky, grain spirits, water-ethanol mixture의 발열반응곡선을 DSC로서 측정한 결과 냉각속도가 증가함에 따라 동결점은 강화한다고 보고 하였으며 식품의 과냉각 현상을 고려 할 때 식품의 동결점은 냉각속도의 영향을 받는다고 생각되므로 제빵용 원료의 저장 및 곡물류의 저온저장중의 조직변화 등을 고려 할 때 냉각속도에 따른 상변화 온도인 동결점을 규명할 필요가 있으며, 또한 탄수화물 식품에는 비율은 적으나 동결점이 각각 다른 지방이

Corresponding author: Jai-Yul Kong, Department of Biological Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, 599-1 Daeyeon-dong, Nam-gu, Pusan 608-737

함유되어 있으므로 전분의 동결점의 변화에 영향을 미치리라 생각된다. 동결점과 함께 동결 과정중의 식품의 중요한 물성치인 동결잠열은 측정의 어려움으로 수분함량에 물의 동결잠열을 곱하여 계산하고 있으나 Callow⁽⁴⁾에 의하면 냉각과 동결시 유지류의 응고 잠열은 수분의 동결잠열의 약 $1/2$ 에 해당하며 저수분 함량에서의 전분입자와 수분간의 상호작용 등을 고려할 때 고탄수화물 식품의 동결잠열은 수분의 동결잠열과 수분함량만으로 계산되는 것은 다소 무리가 따를 것으로 생각되므로 이러한 점을 고려한 동결잠열의 측정은 중요하다고 생각된다. 동결과정중의 동결속도에 따른 동결반응 상수 및 활성화에너지 를 측정함으로서 동결과정중의 열역학적 특성을 규명하는데 기초가 되리라 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 수분함량 60% 이하인 제빵 및 제과용 원료의 품질향상과 곡물류의 저온저장 조건의 확립을 위하여 동결점과 냉각속도의 관계로부터 동결점, 수분함량과 동결잠열 및 활성화 에너지, 냉각속도와 활성화에너지 등의 저온 열물성치를 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 측정, 상호관계를 밝히는 것을 그 목적으로 하였다.

재료 및 방법

시료의 조제

생전분 제조용 시료로서 밀전분은 백색 소맥을, 쌀전분으로는 아끼바레 쌀을 사용하였다. 생전분은 Yamamoto의 알칼리 침지법을 응용하여 다음의 과정으로 제조하였다. 쌀 및 소맥분에 0.2% NaOH 3배량을 가하여 5분간 혼합, 100mesh 체로 걸러 잔사를 제거하고 다시 NaOH 용액의 혼합, 방치등의 과정을 상층액이 biuret 반응이 나타나지 않을 때까지 반복하였다. Biuret 반응이 없어지면 알칼리 반응이 없어질 때까지 (지시약 phenolphthalein) 증류수로 반복 세척 하였다. 정제된 전분은 2일간 통풍건조 시킨 후 분쇄하고 100mesh 체로 선별하여 생전분 시료로 사용하였다. 탈지전분은 지방의 함량이 거의 0.1% 이하인 Sigma Chemical Co. (U.S.A) 및 Junsei Co. Ltd(Tokyo)의 특급 시약을 사용하였다.

시료의 성분분석

전분의 수분, 회분, 지방 및 단백질 함량은 A.O.A.C 법⁽⁵⁾에 의하여 분석 하였다. 쌀전분의 일반조성은 수분

12.0%, 회분 0.10%, 조단백질 0.28%, 조지방 0.80%였으며, 전지소맥 전분은 수분함량 13.5%, 회분 0.16%, 조단백질 0.4%, 조지방 0.7%였으며, 각종 탈지 전분의 수분함량으로는 쌀전분 12.8%, 밀전분 11.6%, 감자전분 16.5%, 옥수수전분 14.8%였으며 지방함량은 모두 0.1% 이하였다.

냉각속도에 따른 동결점 및 동결잠열의 측정

각종 전분의 냉각속도에 따른 동결점 및 동결잠열의 변화를 DSC4(Perkin-Elmer Co. Model No. 0149-0262)로서 측정하였다. DSC4의 온도 보정은 Indium의 전이점을 측정하였으며 측정치는 156.56°C로서 표준 전이점 156.60°C와 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 의 편차로서 잘 일치하였다. 측정은 전분분말 3g에 수분함량 30~90%가 되도록 증류수를 가하여 조절한 후 교반, 혼합하여 24시간 안정 시켰다. 시료를 Pan Kit에 3~10mg을 채운뒤 크림프(crimper)로 압착 밀봉한 후 냉각속도 $-2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ $\sim -10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 25°C에서 -40°C까지 냉각, 발열반응 곡선을 측정하였다. 전형적인 동결과정중의 발열반응 곡선은 Fig. 1과 같다. 동결점은 발열반응 곡선의 base line과 곡선의 접선과의 만나는 점인 onset point (T_o')로서, 반응 최대온도는 T_p 로 구하였으며, 동결잠열은 곡선의 면적으로부터 partial area kinetic program에 의하여 DSC2로서 구하였다.

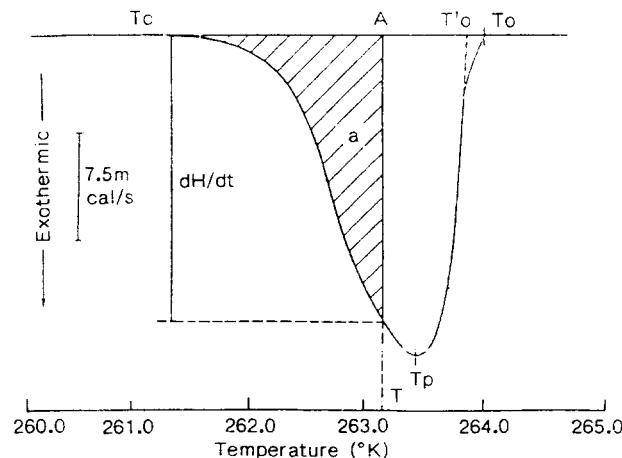


Fig. 1. DSC exothermic curve of freezing of food.

냉각속도와 활성화에너지

Fig. 1의 발열반응곡선 면적은 **歸零式 planimeter**(小泉測機 KP-26, KP-27, Japan)로서 측정하였으며 Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응 시작온도(T_0)와 반응 종료온도(T_c) 구간을 10등분 하여 등온법으로 해석, 전체면적(A)에 대한 부분면적(a)의 비율을 %로, 열유속(dH/dt) 및 동결점열(ΔH_f , cal/g)을 구하였다. 또한 동결반응상수($k_f \cdot s^{-1}$)는 다음의 Donovan⁽⁶⁾의 수식으로부터 계산하였다.

$$k_f = V_f \cdot \frac{dH/dt}{A-a} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

단, 여기서 V_f 는 냉각속도($^{\circ}\text{C}/\text{s}$), dH/dt 는 열유속(cal/s)을 각각 나타내고 있으며, 위의 식으로 구한 동결반응 상수에 대수값(log k_f)을 취하여 절대온도의 역수($1/T$)를 플로트 하여 구한 기울기로부터 Arrhenius식에 의하여 활성화에너지를 구하였다.

결과 및 고찰

냉각속도와 동결점 및 동결점열

식품의 냉각 및 동결속도는 빙결정의 생성속도, 조직내의 빙결점의 분포에 영향을 미치게 되며, Behnke⁽⁷⁾에 의하면 10ml의 acetate buffer(0.2M, pH 4.62)와 2.0ml의 15, 30%(w/v) sucrose solution 혼합액을 액체질소를 이용하여 냉각속도 -0.4°C/min(slow), -1.25°C/min(intermediate), -4.40°C/min(rapid)로 동결한 결과 동결완료 온도는 강하 하였다고 보고 하였으며 Koga 등⁽⁸⁾은 water-ethanol mixture의 동결점을 냉각속도 -5°C/min~-20°C/min로 측정한 결과 동결점은 -57~-70°C로서 냉각속도가 증가 할 수록 강하하였다고 보고 하였다. 그러므로 본 연구에서는 일반적으로 Raoult의 법칙이 잘 적용되는 glucose 용액(수분함량 50.3%)의 발열반응 곡선을 냉각속도 -2.5°C/min~-10°C/min에서 DSC로 측정하였다. 발열반응 곡선으로부터 구한 동결점(T_0')과 냉각속도(V_f)는 다음의 관계식을 얻었다.

$$T_0' = -10.33 - 1.6409V_f + 0.037V_f^2 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

냉각속도는 시료실 내의 온도 강하도를 측정한 값이므로 Kogra의 해석방법과 동일하게 냉각속도를 0으로 plot 한 결과 glucose의 동결점을 -10.33°C를 나타내었으며 Raoult의 빙점강하 법칙으로부터 계산한 glucose의 동결점은 -10.3°C로서 약 0.03°C의 편차로 잘 일치하였다. glucose solution의 동결점과 냉각속도에 대한 본 연구

결과를 확인하기 위하여 Beckman 법에 의하여 항온조온도 -11°C~-13°C, 냉각속도 -1, 2~-1, 3°C/min로 측정한 50%(w/w) glucose solution의 동결점은 -12.2°C로서⁽⁸⁾ 본 연구의 관계식으로부터 계산한 -12.24~-12.40°C 보다 약간 높은 값을 나타내었으나 거의 일치하였다. 그러므로 James, Koga 등의 냉각속도가 증가 할 수록 빙점이 강하한다는 연구 결과가 단당류에도 적용됨을 확인하였다. 일반 식품의 냉각속도와 동결점 강하의 관계를 확인하기 위하여 DSC로 측정한 생체식품인 생감자(수분함량 87.2%)의 냉각속도에 따른 발열반응 곡선은 Fig. 2와 같으며 glucose와 동일하게 동결 시작온도, 동결 최대온도, 동결 완료온도는 냉각속도가 증가 할 수록 감소하였으며 Koga의 연구결과와 동일하게 동결 완료온도의 강하도가 크게 나타났다. Fig. 3은 수분함량 53~57%(w/w)인 감자전분 및 쌀전분, 밀전분의 동결속도와 동결점 관계를 나타낸 그림으로서 최소자승법에 의하여 구한 동결속도와 동결점의 관계식으로부터 탈지 감자전분, 탈지 밀전분 탈지 쌀전분의 동결점은 각각 -2.79°C, -2.78°C, -2.40°C의 값을 나타내었다.

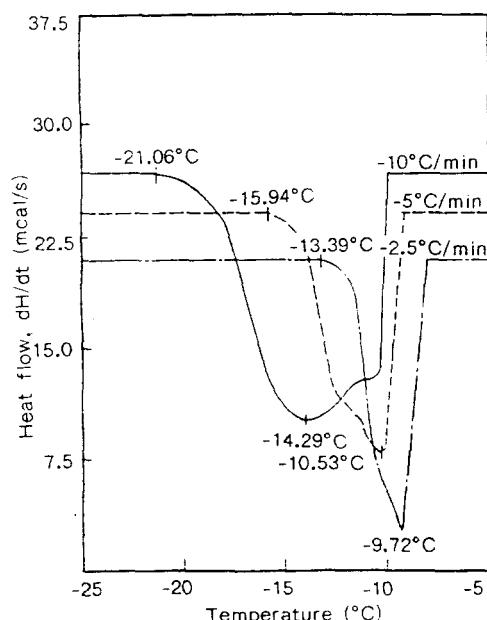


Fig. 2. Effect of cooling rate on freezing point of native potato.

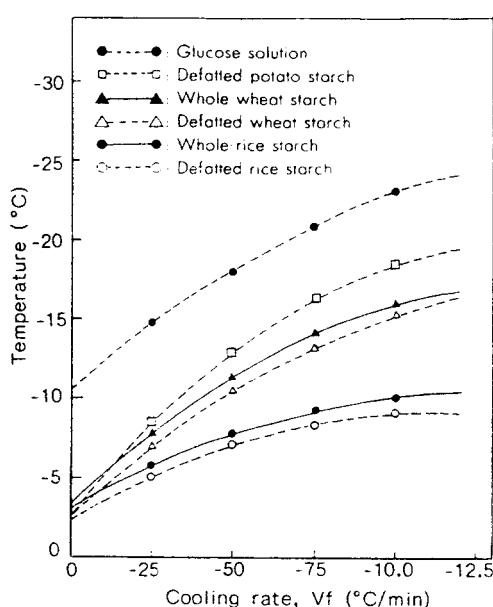


Fig. 3. Relation of cooling rate and freezing point of starches and glucose solution.

지방함량과 동결점

밀과 쌀의 생전분의 동결점은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 각각 -3.15°C , -3.57°C 로서 탈지전분에 비하여 $0.7\sim0.8^{\circ}\text{C}$ 낮은 값을 나타내었다. 이러한 경향은 수분함량이 약 65%로서 거의 동일한 치즈와 우육의 동결점을 각각 -8.3°C , -1.7°C 로서 지방 함량이 많은 치즈가 우육에 비하여 약 0.6°C 낮은 값을 나타내었으며 지방 함량이 50% 이상인 호두의 동결점은 -6.7°C 로서 역시 일반 저지방 식품에 비하여 동결점이 낮은 것으로 보고⁽⁹⁾되어 있는 결과와 잘 일치하였다. 각 전분의 동결점은 고탄수화물 식품인 밤(수분함량 50~60%, 탄수화물 35~45%, 지방 0.8~1.5%)의 동결점 -4.5°C ⁽⁹⁾보다 높은 값을 나타내었으며 이러한 동결점의 차이가 생기는 것은 냉각속도, 지방 및 고형분의 수분과의 상호작용에 의한 것이라 생각된다.

동결점열과 수분함량

각종 식품의 동결점열에는 수분의 영향이 가장 크므로 지금까지 동결점열의 추정에는 Woolrich⁽¹⁰⁾가 제안한 식품의 수분함량에 물의 동결점열 (79.7Kcal/kg , 143.4BTU/lb)를 곱하여 계산하고 있으나 Callow 등에 의

하면 냉각과 동결시 식품속에 포함된 유지류의 응고점열은 $30\sim50\text{Kcal/kg}$ 으로서 수분 동결점열의 약 $1/2$ 에 해당되며 또한 저온에서의 전분입자와 수분간의 상호작용 등을 고려할 때 수분함량만으로 동결점열을 구하는 데에는 다소 어려움이 있으리라 생각된다. 냉각속도 $-2.5^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 전분(수분함량 53~57%)의 동결점열은 냉각속도에 관계없이 거의 일정하였으며 쌀 생전분 $28\sim32(\text{Kcal/kg})$, 탈지전분 $27\sim31(\text{Kcal/kg})$, 밀생전분 $27\sim28(\text{Kcal/kg})$, 탈지전분 $25\sim28(\text{Kcal/kg})$ 으로서 생전분이 탈지전분에 비하여 약 $1\sim2(\text{Kcal/kg})$ 의 높은 값을 나타내었다. 또한 각종 전분의 동결점열과 수분함량과의 관계는 Fig. 4와 같으며 최소자승법에 의하여 상관관계를 구하면 다음과 같다.

$$\Delta H_f = 1.569W - 73.861 (W \geq 70\%) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$\Delta H_f = 0.700W - 13.048 (35\% \leq W \leq 70\%) \quad \dots \dots \quad (4)$$

Fig. 4에서 동결점열과 수분함량의 관계식으로부터 25°C 에서 -30°C 까지 동결하여도 동결되지 않고 존재하는 수분은 약 18.6%를 나타내었으며 전분의 미동결수의 양은 발표된 문헌치가 없어서 비교가 불가능 하였으나 Riedel⁽¹¹⁾에 의하면 white bread(수분함량 32~37%)를 -30°C 까지 동결시킨 결과 미동결수의 양은 $0.30g \cdot H_2O/g$ starch였으므로 본 연구의 결과치인 18.6%를 전분 1g 당으로 환산하면 $0.23g H_2O/g$ starch로서 약간

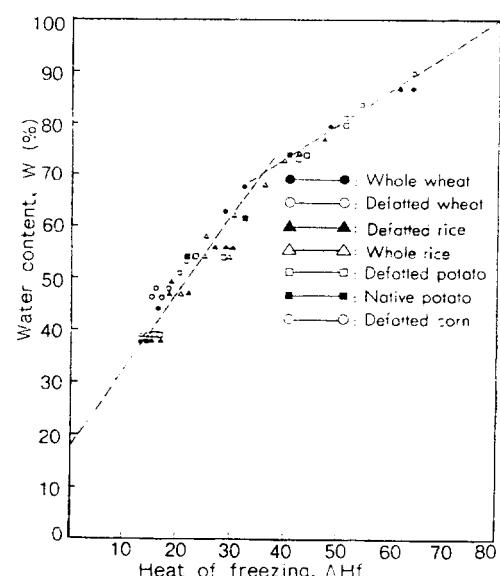


Fig. 4. Effect of water content on heat of freezing.

의 차이는 있으나 거의 비슷한 값을 나타내었다. 또한 본 결과를 확인하기 위하여 수분함량 20.4%인 옥수수 전분을 DSC2를 이용하여 $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 -30°C 까지 냉각시킨 결과 동결잠열은 거의 0에 가까운 0.88 Kcal/kg의 값을 나타내었다. 그러므로 제빵용 원료의 품질향상을 위한 저장 장치의 최적 설계에 사용되는 동결잠열의 계산에는 저수분 함량과 동결잠열에 관한 식이 유용하리라 생각된다.

냉각속도와 활성화에너지

생체식품인 생감자(수분함량 87.2wt%) 동결에 필요한 활성화에너지를 구하기 위하여 냉각속도 $-2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 빌열반응 곡선을 측정, Partial area kinetic program에 의하여 등온법으로 해석하면 Fig. 5와 같으며, 냉각속도 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $-10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 경우도 동일한 방법으로 해석하였다. 해석된 냉각속도별 각 물성치로부터 Donovan의 (1)식에 의하여 구한 동결반응 상수의 대수값($\log k_f$)과 각 절대온도의 역수($1/T$)의 관계를 plot하면 Fig. 6과 같다. 이들 각 직선의 기울기로부터 Arrhenius식에 의하여 구한 생감자(수분함량 87.2% w/w)의 활성화에너지는 Table 1과 같으며 활성화에너지는 냉각속도가 증가 할 수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 동일한 방법으로 해석한 각종 전분의 활성화에너지와 냉각속도와의 관계는 Table 2와 같으며 수분함량 53.0~57.0%의 범위에서 냉각속도 $-2.5^{\circ}\text{C} \sim -10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 활성화에너지는 186~84Kcal/mol로서 생감자와 동일하게 냉각속도가 증가 할 수록 활성화에너지는 감소하였다. Kent와 Jason⁽¹²⁾은 고주파를 이용

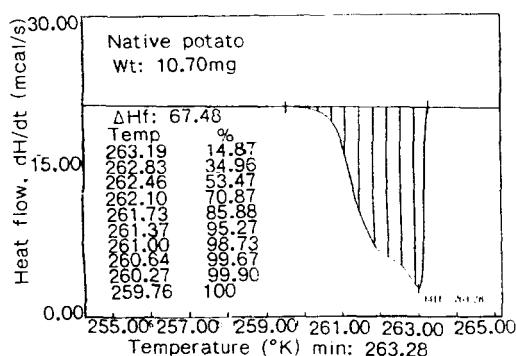


Fig. 5. Kinetic analysis of native potato at cooling rate $-2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

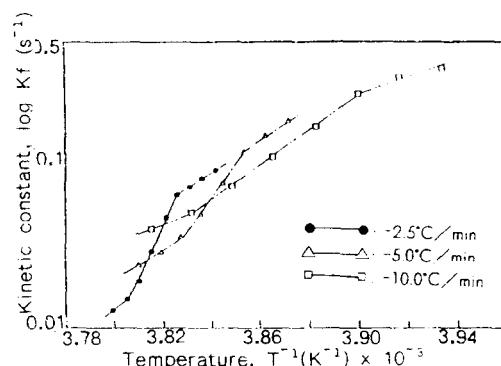


Fig. 6. Relation of absolute temperature and kinetic constant of native potato.

Table 1. Effect of cooling rate on activation energy of native potato

Cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperature (K)	Activation energy (Kcal/mol)	Average (Kcal/mol)
-2.5	263.19-262.83	246.4	312.9
	262.83-261.37	546.5	
	261.37-260.27	145.7	
	262.45-261.24	162.9	
-5.0	261.24-258.83	334.0	201.7
	258.83-257.63	108.1	
	262.06-260.93	106.7	
-10.0	260.93-256.40	167.5	110.6
	256.40-253.01	57.6	

Table 2. Relation of activation energy and cooling rate of various starches with water content 53.6~56.2% (Unit: Kcal/mol)

Cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Defatted				Whole	
	Corn	Potato	Rice	Wheat	Rice	Wheat
-2.5	182.3	171.1	179.6	162.9	186.2	167.5
-5.0	166.7	146.0	153.8	139.8	164.7	141.6
-10.0	92.7	89.6	90.5	83.6	102.9	85.8

한 TDS법(Time Domain Spectroscopy)과 automatic attenuation meter을 이용하여 cod fish의 유전성질(Dielectric Properties)를 측정한 결과 동결시식품속의 열음의 확산속도에는 활성화에너지가 관여하고 $-6.2^{\circ}\text{C} \sim -18.8^{\circ}\text{C}$ 에서 열음의 확산속도는 $2.65 \times 10^{-11} \sim 0.67 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{s})$ 로서 온도가 강하 할수록 감소하였으며 -5°C 이하에서의 cod muscle의 활성화에너지

는 -30°C 와 -60°C 를 변곡점으로 하여 온도가 저하 할수록 감소한다고 보고하였다. 이들 결과를 본 연구의 결과와 비교해 볼 때 Fig. 6에서 절대온도의 역수($1/T$)가 $3.83 \sim 3.84 (-11.9 \sim -12.5^{\circ}\text{C})$ 와 $3.89 \sim 3.90 (-15.9 \sim -16.5^{\circ}\text{C})$ 일 때를 변곡점으로 하여 활성화에너지 크기를 나타내는 기울기는 생감자의 절대온도(T)가 저하 할수록 감소하고 있으며 이러한 경향은 Kent와 Jason의 저온이 될수록 cod muscle의 활성화에너지를 감소하는 결과와 일치하였다. 그러므로 냉각속도가 증가함에 따라 활성화에너지는 감소하는 것은 냉각속도의 증가에 따른 식품의 동결 종료온도(T_c)의 강하에 따라 빙결정의 확산 속도가 감소함으로서 활성화에너지는 값이 낮아지는 것으로 생각된다.

활성화에너지와 수분함량

각종 전분의 동결과정중의 활성화에너지와 수분함량과의 관계는 Fig. 7과 같다. 각종 전분의 활성화에너지는 수분함량 35~90%에서 약 $126 \sim 236\text{Kcal/mol}$ 의 값을 나타내었으며 수분의 함량이 증가 할수록 활성화에너지는 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. Koga 등이 측정한 수분함량 80%, ethanol 함량 20%인 water-ethanol mixture의 활성화에너지는 동결속도 $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 약 72Kcal/mol 로서 수분 80%, 전분 20%인 경우의 활성화에너지는 200Kcal/mol 보다 낮은 값을 나타내었다. 이것은 ethanol-water mixture의 동결 활성이 전분보다 용이하기 때문이라 생각된다. 이들의 상관관계를 확인하기 위하여 고탄수화물 생체식품인 생감

자(수분함량 87.2wt%)의 활성화에너지를 측정한 결과 201.7Kcal/mol 로서 Fig. 7의 최소자승법에 의하여 구한 수분함량과 활성화에너지의 상관관계식으로부터 활성화에너지 209Kcal/mol 과 잘 일치하였다. 그러므로 각종 전분의 동결과정중의 냉각속도와 활성화에너지의 관계, 수분함량과 활성화에너지의 관계로부터 식품저장의 경우 냉각속도의 한계치와 생각되는 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이하에서 수분함량 35~90%일때 126Kcal/mol 이상의 활성화에너지를 필요로 하며 제빵 및 제과용 dough의 젤화에 필요한 최저 수분함량⁽¹³⁾을 고려하면 최대 활성화에너지는 수분함량 30%, 동결속도 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 외삽한 결과 270Kcal/mol 의 값을 나타내었다.

요약

고탄수화물 식품 및 곡물류의 저온저장의 지표가 되는 냉각속도와 동결점의 상호관계와 저온저장 장치의 설계를 위한 열물성치인 동결점열 및 활성화에너지와 수분함량과의 관계, 냉각속도와 활성화에너지의 관계를 측정하여 다음의 결과를 얻었다.

냉각속도가 증가함에 따라 각종 전분의 동결시작온도(T_o), 발열반응 최대온도(T_m) 및 동결완료온도(T_c)는 강하하는 경향을 보였고, 특히 동결완료온도의 강하도가 크게 나타났으며, 생전분의 동결점은 탈지전분에 비하여 $0.7 \sim 0.8^{\circ}\text{C}$ 낮은 값을 나타내었다. 또한 동결점은 각각 탈지전분 $-2.4 \sim -2.8^{\circ}\text{C}$, 생전분 $-3.2 \sim -3.6^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었다.

전분의 동결점열은 냉각속도의 변화에 따라 거의 일정한 값을 나타내었으며 수분함량(w)과 동결점열(ΔH_f)은 다음의 관계식을 얻었다.

$$\Delta = 0.700w - 13.048 \quad (35\% \leq w \leq 70\%)$$

$$\Delta = 1.569w - 73.861 \quad (w \geq 70\%)$$

또한 전분을 -40°C 까지 동결하여도 동결이 되지 않는 한계 수분함량은 18.6%(Wt%)였다.

전분의 활성화에너지는 수분함량 53~58%에서 냉각속도 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim -2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 범위에서 83.6~186.2Kcal/mol의 값을 나타내었으며 냉각속도가 감소함에 따라 활성화에너지는 선형적으로 증가하였다.

냉각속도 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 수분함량이 90%에서 35%로 감소함에 따라 전분의 활성화에너지는 213~126 Kcal/mole로 감소하였으며, 동결속도 $-5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 하에서 동결에 필요한 최소 활성화에너지는 126Kcal/mol, 최대 활성화에너지는 270Kcal/mol 이었다.

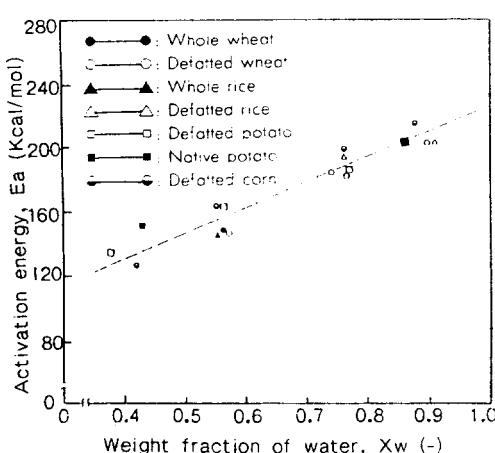


Fig. 7. Relation of activation energy and water content of various starches at cooling rate $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

문 현

1. American Society of Heating Refrigerating & Air-Conditioning Engineers : *ASHRAE Guide & Data Book-Applications*. ASHRAE Inc., p.37. 3(1978)
2. Polley, S.L., Synder, O.P. and Kotnour, P. : A compilation of thermal properties of foods. *Food Technology*, **34**, 76(1980)
3. Koga, K. and Yoshizumi, H. : Differential scanning calorimetry(DSC) studies on the freezing processes of water-ethanol mixtures and distilled spirits. *J. Food Sci.*, **44**, 1386(1979)
4. 공재열 : 식품 냉동공학의 기초, 형설출판사, 서울, p. 239(1985) [J. Sci. Food Agric., 3, 145(1952)]
5. A.O.A.C. : *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.129(1980)
6. Donovan, J.W. and Ross, K.D. : Increase in stability of avidin produced by binding of biotin; A differential scanning calorimetric study of denaturation by heat. *Biochemistry*, **12**, 512(1973)
7. Behnke, J.R. : Enzymic reactions and quality changes in frozen systems. *Ph. D. dissertation*, Univ. of Wisconsin-Madison(1971)
8. 정기철 : 유동식품의 빙점과 비열의 측정, 석사학위논문 (1984)
9. 加藤舞郎 : 食品冷凍の理論と應用, 光林書院, p.321(1972)
10. Woolrich, W.R. : The latent heat of foodstuffs. *Univ. Tenn. Eng. Expt. Sta. Bull.*, **11**(1973)
11. Fennema, O.R. : Low-temperature preservation of

- foods and living matter. Marcel Dekker Inc., p. 65(1973)[*Kältetechnik*, **11**, 41(1959)]
12. Kent, M. and Jason, A.C. : Dielectric properties of foods in relation to interaction between water and the substrate. In *Water Relation of Foods*, Duckworth, R.B.(ed), Academic Press, New York, p.211(1974)
 13. Woofton, M. and Bamunuarachchi, A. : Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. *Stärke*, **31**, 262(1979)
 14. Chesness, J.L. and Hendershott, C.H. : The freezing point of certain vegetable leaves. *Trans. ASAE*, **15**, 479(1972)
 15. Heldmann, D.R. : Food properties during freezing. *Food Technology*, **37**, 92(1982)
 16. Kulacki, F.A. and Kennedy, S.C. : Measurement of the thermophysical properties of common cookie dough. *J. Food Sci.*, **43**, 380(1978)
 17. Latyshev, V.P. and Tsyrulnikova, N.A. : A method for calculating the freezing point of dairy products. *Int. J. Refrig.*, **6**, 58(1983)
 18. Moline, S.W., Sawdye, J.A., Short, A.J. and Rinfret, A.P. : Thermal properties of foods at low temperatures. *Food Technology*, **15**, 228(1961)
 19. Chandra, S. and Muir, W.E. : Thermal conductivity of spring wheat at low temperatures. *Trans. ASAE*, **14**(4), 644(1971)
 20. Eliasson, A.C. : Effect of water content on gelatinization of wheat starch. *Stärke*, **32**, 270(1980)

(1988년 7월 22일 접수)