

전분의 열확산율 측정 및 물리적 특성에 관한 연구

김민용·공재열*·김정환·정진웅**

여수수산대학 냉동공학과, *부산수산대학 생물공학과

**한국식품개발연구원

Studies on the Measurement of Thermal Diffusivity and Thermophysical Characteristics of Defatted and Nondefatted Starches

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

Department of Refrigeration Engineering, Yosu National Fisheries College, Yosu

**Department of Biological Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan*

***Korea Food Research Institute, Suwon*

Abstract

The thermal diffusivity of defatted and nondefatted starches were measured on the basis of one dimensional semi-infinite theory. Differential scanning calorimetry was used to study the effects of cooling rate, fat and water contents on the enthalpy and entropy changes with the cooling rate of $-2.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Thermal diffusivity of defatted and nondefatted starches were determined to be $4.14 \times 10^{-4} \sim 4.96 \times 10^{-4}(\text{m}^2/\text{h})$, $4.09 \times 10^{-4} \sim 4.81 \times 10^{-4}(\text{m}^2/\text{h})$ in unfrozen state, and $2.78 \times 10^{-3} \sim 3.91 \times 10^{-3}(\text{m}^2/\text{h})$, $2.26 \times 10^{-3} \sim 3.57 \times 10^{-3}(\text{m}^2/\text{h})$ in frozen state respectively. On decreasing temperatures in frozen state, thermal diffusivities of starches were increased and entropy and enthalpy were decreased, and more rapid cooling rates resulted in a decrease in entropy. A linear relation was observed between enthalpy, enthalpy and water content. Thermal diffusivity was decreased, and entropy was increased with increasing fat content. With water content ranging from 35 to 90%, enthalpy and entropy of starches were found to be 107 ~ 216 (kcal/mol), 0.45 ~ 0.94 (kcal/mol.K), respectively.

Key words: thermal diffusivity, enthalpy, entropy, cooling rate

서 론

곡물류 및 고탄수화물 식품의 품질변화 방지를 위한 저장조건의 최적화, 저장장치의 설계 및 동결과정 중의 이화학적 품질변화를 규명하기 위해서는 고탄수화물 식품의 열확산율, 엔탈피와 엔트로피의 온도 및 농도의존성과 냉각속도에 따른 물성의 변화를 규명할 필요가 있다. 고탄수화물 식품의 열확산율에 대한 연구로 온도 $25 \sim 70^\circ\text{C}$ 에서 Rao 등⁽¹⁾과 Riedel⁽²⁾이 감자(Flesh cooked)에 대하여 Singh⁽³⁾은 온도 $35 \sim 70^\circ\text{C}$ 에서 고구마(Whole)의 열확산율을 측정하였으나 저온저장 조건의 최적화에 필요한 저온에서의 열확산율에 대하여 발표된 값이 거의 없는 실정이다⁽⁴⁻⁹⁾. Chen⁽¹⁰⁾은 저온에서의 축·어육(Codfish, Lean beef, Haddock)의 엔탈피에 대하여 이론식을 계산하여 기존 실험치와 비교

하였으며 Riedel⁽²⁾은 $20 \sim -40^\circ\text{C}$ 에서 Bread(White, 수분함량 38%)의 엔탈피를 측정하여 $45.5 \sim 4 \text{ kcal}/\text{kg}$ 의 값을 얻었다. 그러나 저온에서의 고탄수화물 식품 및 곡물류에 대한 열물성의 측정치는 많지 않은 실정이므로⁽¹¹⁻¹⁵⁾ 본 연구에서는 저온저장 중의 저장조건의 최적화와 동결과정 등의 이화학적 특성을 규명하기 위하여 각종 전분의 열물성에 대한 농도 및 온도의존성과 동결속도의 영향에 대하여 측정하였다.

재료 및 방법

시료의 조제

시료로서 쌀전분은 아끼바레 쌀을, 밀전분은 백색 소맥을 사용하였다. 생전분은 山本の 알칼리 침전법⁽¹⁶⁾에 의해 제조하였으며, 조성성분은 A. O. A. C. 법으로 분석하였다. 탈지전분의 지방함량은 모두 0.1% 이하로 하였다. 열확산율 측정을 위하여 각 전분을 5~15%의

Corresponding author: Min-Yong Kim, Department of Refrigeration Engineering, Yosu National Fisheries College, 195 Kuk-Dong, Yosu, Chonnam 550-180

농도가 되도록 증류수를 가한 후, 온도 80~85°C의 수조속에서 가열, paste 상태로 만들어 진공펌프로 탈기를 행하였다. 탈기 후 재가열하여 시료 온도가 50~60°C가 되었을 때 시료실에 충전하고 실온에서 방치한 후 10°C의 냉장고에서 12시간 저장하여 겔을 안정화시켰다.

열물성 측정장치의 제작

열확산율 장치는 제어부와 측정부로 구성되며 측정부 상세도를 Fig. 1에 나타내었다. 냉매는 Freon 22를 사용하였으며, 항온조내의 온도제어를 위하여 Heater 및 교반기를 사용하였다. Thermal diffusivity cell은 P. V. C plate(t=4 mm)의 중심에 Copper plate(t=2 mm, φ=92 mm)를 부착하고 홈위에 Acryl 원통(l=90 mm, φ=55 mm)를 고정하였다. Acryl 원통에는 밑면에서 10 mm 간격으로 Copper-Constantan thermocouple를 5개 부착하였으며, 시료의 표면온도를 측정하기 위하여 Copper plate 표면의 깊이 1 mm, 길이 3cm의 홈속에 Thermocouple를 부착하였다. 시료의 온도제어를 위하여 온도편차 ±0.5°C로 제어되는 2원 냉동 시스템의 Ultra freezer를 제작하였으며 Flow diagram은 Fig. 2와 같다.

열확산율 측정장치 및 DSC의 보정

열물성 측정장치의 보정을 위하여 -5~-18°C에서의 얼음의 열확산율을 측정한 결과 3.95×10⁻³~4.70×10⁻³(m²/h)로서 International critical table의 4.36×10⁻³~4.75×10⁻³(m²/h)와 비교하여 10% 이내의 오차로 잘 일치하였다. DSC-4 온도보정은

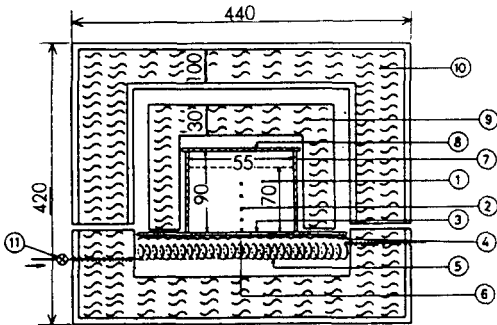


Fig. 1. Details of thermal diffusivity-cell. Length unit: [mm]
1. Sample, 2. Thermocouple, 3. Copper cooling plate, 4. Heater, 5. Refrigerant pipe, 6. Thermocouple for temperature control, 7. Sample container, 8. Container lid, 9. Inner insulator, 10. Outer insulator, 11. Expansion valve

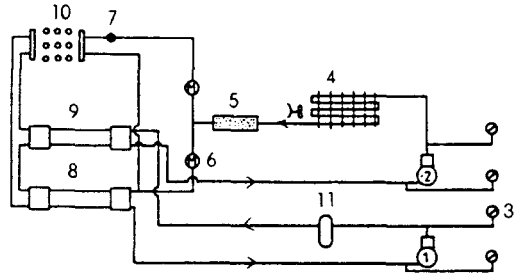


Fig. 2. Flow diagram of ultra freezer
1. High compressor, 2. Low compressor, 3. Pressure gauge, 4. Condenser, 5. Drier, 6. Magnetic cut solenoid valve, 7. Expansion valve, 8. 1st heat exchanger, 9. 2nd heat exchanger, 10. Evaporator, 11. Oil separator

Indium의 Transition point (Melting point: 156, 60°C)를 측정하여 보정하였으며 Melting point는 156.56°C로서 ±0.02°C의 편차로 잘 일치하였다.

열확산율의 이론 및 측정

1차원 전도전열의 기본 미분방정식은

$$q = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \tag{1}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{2}$$

$$K \equiv \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \tag{3}$$

K는 식품내의 비정상 열전도열을 지배하는 식으로 열확산율이라 한다.

[초기조건] $T(x, 0) = T_0$ (4)

[경계조건] $T(0, t) = T_s$ (5)

$T(\infty, t) = T_0$ (6)

$$\frac{T - T_0}{T_s - T_0} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} \right) \tag{7}$$

초기조건으로서 식 (4)와 경계조건으로서 식 (5), (6)을 이용하여 식 (2)의 해를 구하면 식 (7)과 같은 열확산율을 구하는 식을 얻는다. 열확산율의 측정은 시료를 채운 시료통을 측정온도로 제어된 냉동고속에 24시간 저장하여 Thermostat (Nippo Electric Co. Ltd., Japan)로 시료의 온도편차를 ±0.1°C로 제어하였다. 항온조내의 Brine 온도는 히터와 팽창밸브를 조절하여 ±0.1°C 온도편차로 유지시킨 뒤, 시료통을 항온조에 침지시켜 시간에 따른 온도변화를 측정, 반무한대 이론식 및 Curve fitting 법에 의하여 열확산율을 구하였다.

엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지의 측정

측정용 시료는 전분 분말 3g에 수분함량 30~80%가 되도록 증류수를 가하여 교반혼합한 뒤 밀봉하여 안정화시키고 시료를 Sample pan kit (Aluminum, No. 219-0041, 219-0062)에 3~10mg를 채운 뒤 Crimper로서 압착밀봉한 뒤 DSC-4 (Perkin-Elmer Company, U.S.A)를 사용하여 냉각속도 -2.5~-10.0°C/min로 20~-40°C의 온도범위에서 발열반응 곡선을 측정하였다. 활성화에너지 (E, kcal/mol)는 Koga 등⁽¹⁷⁾의 방법에 의하여 측정하여 Johnson⁽¹⁸⁾의 반응속도와 열물성과의 관계식인 (8)식에 의하여 구하였으며

$$E = \Delta H - RT \tag{8}$$

자유에너지 (ΔF , kcal/mol)는

$$\Delta F = RT \ln \frac{bT}{Kh} \tag{9}$$

엔트로피 (ΔS , kcal/mol·K)는

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} \tag{10}$$

의 식으로부터 각각 구하였다.

결과 및 고찰

열확산율의 온도 및 농도의존성

전분의 열확산율을 구하기 위하여 동결 및 미동결 상태에서 냉각곡선을 측정하였다. Fig. 3, 4는 감자전분(수분함량 88.5%)의 미동결(5~9°C)과 동결(-5~-

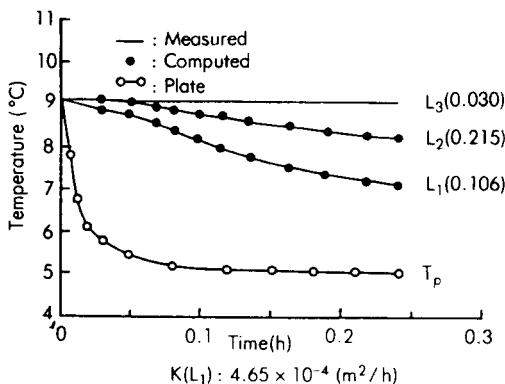


Fig. 3. Comparison of measured and computed values of temperature for defatted potato starch with water content 88.5% in unfrozen state

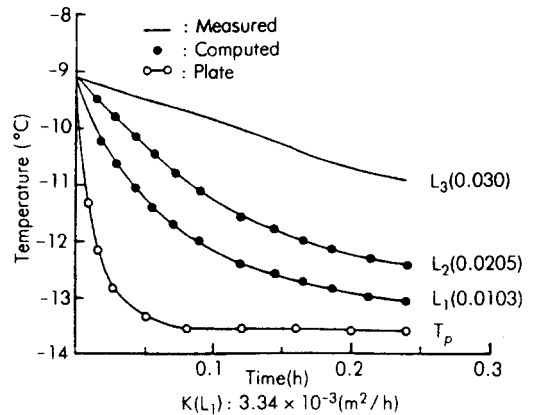


Fig. 4. Comparison of measured and computed values of temperature for defatted potato starch with water content 88.5% in frozen state

13°C)상태에서의 시료 표면으로부터 약 10mm 간격의 거리로 설치한 열전대로서 측정된 온도의 경시적 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 측정치와 계산치는 잘 일치하고 있으며, 이 때 구한 열확산율의 값은 각각 $4.65 \times 10^{-4} (m^2/h)$, $3.34 \times 10^{-3} (m^2/h)$ 의 값을 나타내었다. 이 값은 Riedel(1969)이 측정한 Potato(Mashed, Cooked, 수분함량 78%, 온도 5°C)의 열확산율 $4.428 \times 10^{-4} (m^2/h)$ 보다 약간 높은 값을 나타내었으나 거의 일치하였다. 동일한 방법으로 측정된 각종 전분의 미동결(10°C, 0°C)과 동결(-10°C, -20°C) 상태에서의 열확산율을 Table 1, 2 및 3에 나타내었다. 탈지 및 전지전분의 열확산율은 동결 및 미동결 상태에서 공히 농도 및 온도의존성을 나타내었으며 탈지한 밀과 쌀전분의 열확산율은 전지전분에 비하여 높은 값을 나타내었다. 이러한 경향은 지방의 비열이 2.1~1.6 kJ/kg·K로서 탄수화물의 비열 1.26 kJ/kg·K보다 크므로 열확산율이 증가하는 것으로 생각된다. Singh에 의하면 Apple(Red delicious, 수분함량 85%, 0.30°C)의 열확산율은 $4.932 \times 10^{-4} (m^2/h)$ 로서 0°C에서의 각종 전분의 열확산율(수분함량 86.5~90.4%) $4.09 \times 10^{-4} \sim 4.59 \times 10^{-4} (m^2/h)$ 보다 높은 값을 나타내었는데, 이것은 Yano 등⁽¹⁹⁾에 의하면 단백질-물 2성분계의 열확산율 및 열전도도는 조성성분의 친수성의 크기에 의존하고 있다는 결과로부터 당은 전분 및 지방에 비하여 친수성이 크기 때문에 값이 증가되는 것으로 생각된다.

각종 전분의 열확산율은 동결 상태에서도 미동결 상태와 동일한 경향을 나타내었으나 발포된 문헌치가 없어서 비교가 불가능하였다. 또한 Table 1, 2 및 3에서

Table 1. Thermal diffusivity of corn and potato starch-water system

	Volume fraction (-)	Thermal diffusivity $K(m^2/h) \times 10^{-3}$	
		X_w^v	X_c^v
Corn	Unfrozen	0.9759	0.0241
		0.9599	0.0401
		0.9361	0.0639
		0.9138	0.0862
	Frozen	0.9778	0.0222
		0.9631	0.0369
		0.9410	0.0590
		0.9202	0.0798
Potato	Unfrozen	0.9740	0.0260
		0.9626	0.0374
		0.9464	0.0536
		0.9226	0.0744
	Frozen	0.9760	0.0240
		0.9655	0.0345
		0.9505	0.0495
		0.9285	0.0715

보는 바와 같이 미동결 상태에서의 각종 전분의 열확산율의 크기는 Corn>Rice>Potato>Wheat의 순으로 감소하였으며 이러한 경향은 Kong 등⁽²⁰⁾이 발표한 가열속도 5~15°C/min로서 각종 전분(수분함량 35~90%)의 겔화 온도의 크기(옥수수 64~67°C, 쌀 58~62°C, 감자 56~61°C, 밀 52~57°C)와도 잘 일치하였으며 전분은 열확산율이 적을수록 겔화 온도가 낮아지는 경향을 나타내었다.

엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지의 온도 및 농도의존성

동결 상태에서 열확산율은 증가하는데 비하여 DSC의 발열반응 곡선으로부터 구한 각종 전분의 동결과정 중의 활성화에너지, 엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지가 감소함으로써 안정화되는 경향을 나타내었으며 Fig. 5, 6에서 보는 바와 같이 수분함량에 대하여 엔탈피 및 엔트로피는 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. Chen 등⁽¹⁰⁾에 의하면 동결상태에서 축·어육(Codfish, Lean beef, Haddock)의 엔탈피는 수분함량이 많을수록 증가한다는 결과와 일치하였다. 또한 Fig. 5, 6에서 보는 바와 같이 전지전분의 엔탈피, 엔트로피가 탈지전분보다 큰 값을 나타내었으며 이것은 엔탈피의 함

Table 2. Thermal diffusivity of defatted and nondefatted wheat starch

	Volume fraction (-)	Thermal diffusivity $K(m^2/h) \times 10^{-3}$	
		X_w^v	X_c^v
Defatted wheat	Unfrozen	0.9278	0.0272
		0.9603	0.0397
		0.9342	0.0658
		0.9067	0.0933
	Frozen	0.9749	0.0251
		0.9634	0.0366
		0.9392	0.0608
		0.9136	0.0864
Nondefatted wheat	Unfrozen	0.9753	0.0247
		0.9660	0.0340
		0.9443	0.0557
		0.9090	0.0910
	Frozen	0.9691	0.0309
		0.9686	0.0317
		0.9486	0.0514
		0.9158	0.0842

수인 식품의 비열 중 지방의 비열이 일반 고형분의 비열보다 크므로 값이 증가되며 지방을 함유할수록 활성화되기 어렵기 때문이라 생각된다.

엔트로피 및 엔탈피와 냉각속도

냉각속도(-2.5~-10.0°C/min)에 따른 엔트로피 및 엔탈피의 변화는 Table 4, 5와 같다. Table 4와 5에서 보는 바와 같이 냉각속도가 증가할수록 엔트로피와 엔탈피는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Kent와 Jason⁽¹⁵⁾에 의하면 동결상태에서 온도가 강할수록 활성화에너지는 감소하는 결과로부터 엔트로피와 엔탈피는 감소되는 것으로 생각된다.

요 약

곡물류 및 고탄수화물 식품의 저온저장 장치의 설계 및 열역학적 특성 규명의 지표가 되는 열확산율, 엔탈피와 엔트로피의 온도 및 농도의존성과 냉각속도의 영

Table 3. Thermal diffusivity of defatted and nondefatted rice starch

		Volume fraction (-)		Thermal diffusivity K(m ² /h) × 10 ⁻³	
		X _w ^v	X _c ^v	0 °C	10 °C
Defatted rice	Unfrozen state	0.9691	0.0309	0.489	0.495
		0.9557	0.0443	0.468	0.485
		0.9383	0.0617	0.456	0.473
		0.9062	0.0938	0.443	0.453
	Frozen state	0.9715	0.0285	3.680	3.840
		0.9591	0.0409	3.430	3.650
		0.9430	0.0570	3.363	3.501
		0.9131	0.0869	3.260	3.300
		X _w ^v	X _c ^v	-10 °C	-20 °C
Nondefatted	Unfrozen state	0.9749	0.0251	0.470	0.481
		0.9617	0.0383	0.459	0.480
		0.9459	0.0541	0.442	0.467
		0.9109	0.0899	0.432	0.448
	Frozen state	0.9770	0.0230	3.450	3.570
		0.9647	0.0353	3.140	3.170
		0.9501	0.0499	3.046	3.063
		0.9168	0.0832	2.830	2.880

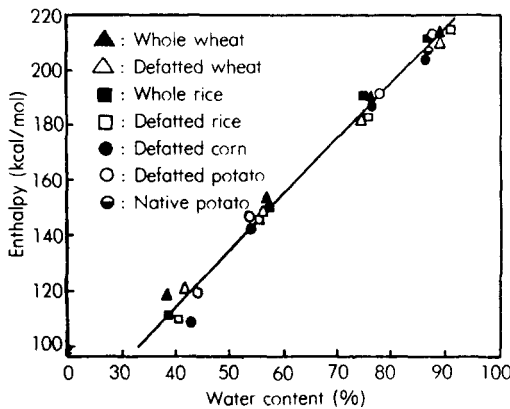


Fig. 5. Relation of enthalpy and water content of various starches at cooling rate -5°C/min

항을 측정하여 다음의 결과를 얻었다. 전분을 탈지함으로써 열확산율은 증가하는 효과를 나타내었으나 비열이 큰 지방의 감소로 엔탈피 및 엔트로피는 감소하였다. 동결과정이 진행됨에 따라 엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지가 감소함으로써 안정화되었다. 수분함량 35~90

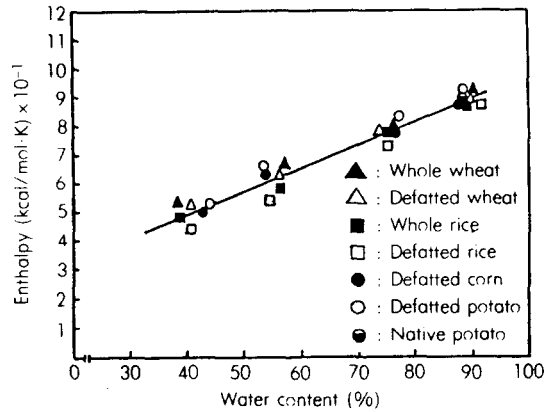


Fig. 6. Relation of entropy and water content of various starches at cooling rate -5°C/min

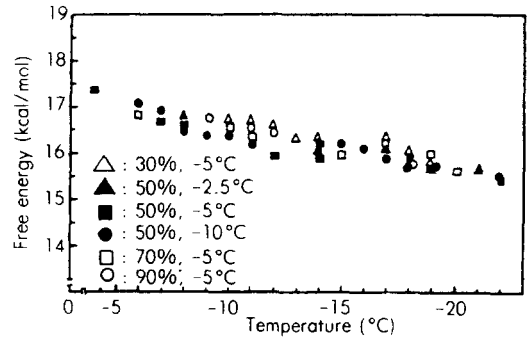


Fig. 7. Relation of free energy and temperature at cooling rate -2.5°C/min

Table 4. Relation of cooling rate and entropy of various starches near water content 50%

(Unit: kcal/mol.K)

Cooling rate(°C/min)	Starch					
	Defatted			Whole		
	Corn	Potato	Rice	Wheat	Rice	Wheat
-2.5	0.77	0.73	0.75	0.70	0.78	0.70
-5.0	0.72	0.63	0.64	0.61	0.69	0.60
-10.0	0.42	0.41	0.41	0.39	0.46	0.40

Table 5. Effect of cooling rate on entropy of various starches near water content 50%

(Unit: kcal/mol)

Cooling rate(°C/min)	Starch					
	Defatted			Whole		
	Corn	Potato	Rice	Wheat	Rice	Wheat
-2.5	181.6	170.6	179.0	162.4	185.7	167.0
-5.0	166.2	145.5	153.3	139.2	164.2	141.1
-10.0	92.3	89.1	90.1	83.1	102.4	85.3

%에서의 전분의 엔탈피와 엔트로피 및 자유에너지는 107~216kcal/mol, 0.45~0.94 kcal/mol·K, 15.47

~17.5 kcal/mol로서 수분함량에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 냉각속도 -2.5~-10.0°C/min에서 엔탈피는 83~186 kcal/mol, 엔트로피는 0.39~0.78 kcal/mol·K로서 냉각속도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

기호설명

- b : Boltzmann's constant [kcal/°C]
 C_p : Specific heat capacity at constant pressure [kcal/kg.K]
 E : Activation energy [kcal/mol]
 ΔF : Free energy [kcal/mol]
 ΔH : Enthalpy [kcal/mol]
 h : Plank constant [kcal/s]
 K : Equilibrium constant [-]
 R : Gas constant [kcal/mol.kg.k]
 ΔS : Entropy [kcal/mol.K]
 T : Temperature [°C, K]
 T_o : Initial temperature [°C]
 T_s : Surface temperature [°C]
 t : Time [h]
 X_w : Volume fraction of water [-]
 X_c : Volume fraction of carbohydrate [-]
 K : Thermal diffusivity [m^2/h]
 λ : Thermal conductivity [kcal/m.K]
 ρ : Density [kg/m^3]

문헌

- Rao, M.A., Barnard, J. and Kenny, J.F.: Thermal conductivity and thermal diffusivity of process variety squash and white potatoes. *Trans. ASAE*, **18**, 1188(1975)
- Riedel, L.: Temperaturleitfähigkeitsmessungen an Wasserreichen Lebensmitteln. *Kältetechnik-Klimatisierung*, **21**(11), 315(1969)
- Singh, R.P.: Thermal diffusivity in food processing. *Food Technol.*, **36**(2), 87(1982)
- Bhowmik, S.R.: A new method for determining the apparent thermal diffusivity of thermally conductive food. *J. Food Sci.*, **44**, 469(1979)
- Dickerson, R.W.: An apparatus for the measurement of thermal diffusivity of foods. *Food Technol.*, **19**, 880(1965)
- Dickerson, R.W. and Read, R.B.: Thermal diffusivity of meats. *Trans. ASHRAE Part 1*, 356(1975)
- Hayakawa, K.I.: New computation procedure for determining the apparent thermal diffusivity. *J. Food Sci.*, **38**, 623(1973)
- Kong, J.Y.: On the effective thermal diffusivity of water-protein-fat food system. *Bull. of the Korean Fisheries Society*, **15**, 154(1982)
- Lee, T.Y.R. and Taylor, R.E.: Thermal diffusivity of dispersed materials. *Trans. ASAE*, **100**, 720(1978)
- Chen, C.S.: Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: Enthalpy and apparent specific heat. *J. Food Sci.*, **50**, 1158(1985)
- Yano, T.: Thermal properties of food products. *New Food Industry*, **20**, 50(1978)
- 大下誠一, 細川明, 中川健治: 粉の熱特性. 三重大學農學部 學術報告, 57號, 115(1978)
- 山田豊一: 馬鈴薯の傳熱特性について. 農化, **44**, 587(1970)
- Moline, S.W., Sawdye, A.J. and Rinfret, A.P.: Thermal properties of foods at low temperatures. *Food Technol.*, **15**, 228(1961)
- Kent, M. and Jason, A.C.: Dielectric properties of foods in relation to interaction between water and the substance. In *Water Relation of Foods*, Duckworth, R.B.(ed), Academic Press, 211(1974)
- 山本和夫, 澤田澄恵, 小野恒俊雄: アルカリ法による米澱粉の調製とその性状にいてる. 澱粉科學, **20**, 99(1973)
- Koga, K. and Yoshizumi, H.: Differential scanning calorimetry(DSC) studies on the freezing processes of water-ethanol mixture and distilled spirits. *J. Food Sci.*, **44**, 1386(1979)
- Johnson, F.H., Eyring, H. and Stover, B.J.: The Theory of Rate Processes. *In Biology and Medicine*, J. Wiley and Sons, N.Y.(1974)
- Yano, T., Kong, J.Y., Miyawaki, O. and Nakamura, K.: The "Intrinsic" thermal conductivity of soy protein and its use in predicting the effective thermal conductivity of soybean curd. *J. Food Sci.*, **46**, 1357(1981)
- Kong, J.Y. and Kim, M.Y.: Studies on gelatinization characteristics of some starches by differential scanning calorimetry. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **17**(2), 144(1988)