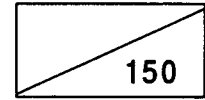


GA0111-9901



미동결 및 균온처리 냉동기법에 의한 식품의 품질유지 기술개발

Technological development for quality maintenance by non-freezing
and thermal equalizing process during freezing of foodstuffs

연구기관
한국식품개발연구원

농 립 부



제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “미동결 및 균온처리 냉동기법에 의한 식품의
품질유지 기술개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 10. .

주관연구기관 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 정 진 응

참 여 연 구 원 : 박 노 현

정 승 원

김 종 훈

권 기 현

이 경 미

여 백

요 약 문

I. 제 목

미동결 및 균온처리 냉동기법에 의한 식품의 품질유지 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

국내산 농수축산물을 냉동냉장함으로써 인해 초래되는 조직파괴, 중량손실 및 영양소 소실 등의 품질저하를 방지하고, 고품질의 신선한 농수축산물을 지속적으로 공급할 수 있는 저장기술인 미동결 및 균온처리 냉동기법에 의한 식품의 초기 품질유지 방법에 대한 기술을 개발하고자 함.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 냉동 처리할 대상시료(tylose, 우육 및 돈육)의 열역학적 특성 파악을 위한 기초연구
 - 냉각 및 동결시의 열물성치(비열, 열확산도, 엔탈피, 빙결점 등) 측정
 - 동결 및 냉각시간 예측모델 설정 및 정확도 검증
 - 식품의 동결시간에 영향을 미치는 인자 조사 및 상호관계 비교
 - 냉동저장중 온도변동, 냉동속도 및 시간에 따른 식품의 저장중 물리적 손상 조사

- 균온처리 냉동기법에 의한 농수축산물의 장기저장 기술개발
 - 냉동처리조건(처리시간 및 온도별, 시료 크기별)에 따른 내압변화 조사
 - 동결중 내압에 의한 식품의 균열 및 파괴 원인 규명
 - 균온처리 조건별(온도 및 시료크기 등)에 따른 내압발생 현상 조사

- 균온처리기법을 활용한 내압억제 기술 확립
 - 기존의 냉동냉장 방식(급속 및 완만동결)과의 품질 비교
- 미동결 냉동기술인 빙점강하 및 부분동결처리 기술개발
- 당, 염, 아미노산 및 유기산류 등의 단일 또는 복합 빙점강하제에 대한 혼합비율별 특성 조사
 - 빙점강하제 처리에 따른 피냉각물의 빙결점 측정
 - 빙점강하제 처리에 의한 저장온도 조건별에 따른 품질변화
 - 빙점강하에 따른 소요에너지 비교 평가
 - 부분동결과 동결 및 저온저장과의 품질 비교

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

본 연구의 목적은 국내산 농수축산물을 냉동냉장하므로써 인해 초래되는 조직파괴, 중량손실 및 영양소 소실 등의 품질저하를 방지하고, 고품질의 신선한 농수축산물을 지속적으로 공급할 수 있는 저장기술인 미동결 및 균온처리 냉동기법에 의한 식품의 초기 품질유지 방법에 대한 기술을 개발하고자 함.

1. 본 연구에서는 동결에 필요한 기본 자료로, 서로 다른 동결조건 및 방법에 따른 우육 및 tylose의 단순하며 간편한 동결시간을 예측할 수 있는 모델을 모색하기 위하여 23개의 실험데이터를 이용하여 시료의 초기온도(X_1), 시료의 두께(X_2)와 시료의 초기빙결점에서 동결매체 온도사이의 차의 역수(X_3) 및 표면열전달계수의 역수(X_4)를 독립변수로 하고 동결시간(Y)을 종속변수로 설정하여 다중회귀 분석을 실시한 결과, $Y_{tylose}=3.45X_1+7642.84X_2+4642.67X_3+2946.89X_4-431.33(R^2=0.9568)$, $Y_{beef}=0.68X_1+7568.98X_2+2430.78X_3+3293.26X_4-299.00(R^2=0.9897)$ 및 $Y_{pork}=1.92X_1+4593.92X_2+3447.63X_4-136.67(R^2=0.9903)$ 의 방정식을 구하였다.

2. 본 모델은 Cleland & Earle와 Hung & Thompson의 모델과 마찬가지로 평균절대오차는 10% 수준으로, Plank, Nagaoka 및 Pham의 모델 보다 정확함과 아울러 매우 간편함을 보여 주었다.

3. 동결시간 예측에 직접적으로 영향을 미치는 인자인 시료의 크기, 동결매체 온도, 표면열전달계수, 시료의 초기온도, 시료의 열물성치(수분함량, 비열, 밀도, 열전도도 등)에 대한 영향을 상호 검토 비교한 결과, 동결시간은 거의 시료의 두께에 비례하므로 두께가 클수록 열량을 감소시키는 시간이 길어진다는 것을 알 수 있으며, 동결시간과 시료 두께사이의 관계는 표면열전달계수의 크기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있어 동일한 두께의 시료일지라도 포장에 따른 열전달 계수에 의해 크게 달라짐을 확인하였다.

4. 기존의 동결시간 예측에 사용한 실험 데이터 중 Hung과 Thompson, Cleland와 Earle, De Michelis와 Calvelo가 제안한 평판 형태의 시료 109개 데이터를 이용하여 각 모델에 적용한 결과, Hung과 Thompson, Cleland와 Earle의 데이터가 Nagaoka 및 Pham의 모델에서 비교적 잘 적용되며, 시료별로 기존 모델과의 정도를 보면, Lean beef는 Pham, Nagaoka 및 Cleland와 Earle의 모델에서, Ground beef는 Nagaoka모델에서, 그리고 Mashed potato, 잉어 및 Tylose는 Nagaoka와 Pham의 모델에서 잘 접근함을 알 수 있었다.

5. 식품동결에 의한 품질손상에 있어 크게 영향을 미치는 인자 중의 하나가 체적변화에 의한 조직 파괴이므로 본 연구에서는 압력변환기를 사용하여 식육의 동결, 냉동냉장 및 해동시에 일어나는 내부압력을 조사한 결과, 우육은 -20°C 에서 밀도는 $942.17\text{kg}/\text{cm}^3$ 으로, 체적은 6.33% 증가하였으며, 급속 및 완만동결시 우육의 내부압력 변화 경향은 동결 직전에 급격히 상승한 후 동결 초기부터 최대빙결정생성대를 통과하는 동안은 급격히 감소하다가 다시 온도가 내려감에 따라 압력변화는 증가와 감소를 반복하여 상승하는 경향을 보여 주었고, 동결시의

내부압력 크기는 약 8~10 psig 수준이며, 내부압력의 변화 경향은 정지공기식 보다 침지식에서 약 1 psig 정도 크게 나타났다.

6. 냉동냉장시에 일어나는 내부압력의 상하변화는 돈육의 품온차가 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 일 때, 시료중량에 따라 1.84~2.32 psig 정도의 내부압력 차가 반복적으로 발생됨을 알 수 있었다. 또한, 돈육의 해동시 내부압력은 해동 개시 후 급격히 상승하여 5분 이내에 최고압력에 도달한 이후에는 서서히 하강하였으며, 해동시에 발생한 내부압력의 값은 동결시의 내부압력 값보다도 대부분 크게 나타났다.

7. 균온처리한 우육의 동결시 내부압력 값은 약 1~4 psig 수준으로 균온처리하지 않은 우육에 비하여 매우 적게 나타났으며, 동결소요시간도 약 10~20% 정도 짧게 나타났다.

8. 균온처리 및 다양한 동결방법에 따른 동결식육의 조직과 냉동냉장 중의 품질 변화를 비교 검토한 결과, 동결속도가 0.39~0.66 cm/h 일 때, 빙결정의 크기는 30~50 μm 수준이며 조직은 찌거리지거나 불규칙한 균열이 발생하였으며, 동결속도가 1.14~2.26 cm/h의 경우는 빙결정 크기가 10~30 μm 수준으로 주로 조직내 또는 조직내외에 생성되며 조직파괴는 미세하게 일어남을 보여 주었으며, 특정동결시간(t_c)에 따른 빙결정의 평균직경(D)는 $D(\mu\text{m}) = 4.089 + 26.88 \log t_c$ ($r^2=0.913$)의 상관관계를 나타내었다.

9. 동결방법에 따른 드립손실율은 우육의 경우 정지공기식으로 처리한 시료는 타 처리구에 비해 계속 높게 나타났으며, 저장 200일 동안에 있어 평균 드립손실율도 침지식 동결시료 및 균온처리 동결시료에서 각각 6.54% 및 7.63%으로 정지공기식 동결시료의 9.61%에 비해 적게 나타났으며, 돈육은 우육에 비해 상대적으로 드립손실량이 적게 나타났으나 송풍식으로 처리한 시료에서 저장 40일째, 7.39%로 가장 높게 나타났다. 그리고, 동결 우육 및 돈육의 pH변화는 뚜

렸한 차이를 나타내지 않았으며, VBN 및 TBA값에 있어서는 균등처리한 처리한 시료가 완만 및 급속동결 처리한 타 시료에 비해 저장 200일 까지 가장 변화가 없었다. 동결저장온도의 상하변동에 있어서는, 온도변동 횟수가 증가할수록 pH 및 수분함량은 뚜렷한 변화가 없었으나 드립손실율, VBN 및 TBA값은 온도 변동횟수가 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보여 주었다. 그리고 온도 변동조건은 일정한 패턴의 경우가 일정치 않은 패턴보다 품질이 다소 양호함을 볼 수 있었다.

10. 각 시료들에 대한 빙결점을 Beckman method에 따라 측정된 결과, 절단야채(샐러드용)에 있어 fructose:glucose:sucrose=2:1:1의 10(w/w%) 수용액에 1분간 침지한 경우, 셀러리는 -1.1°C , red cabbage는 -1.9°C , 래디쉬는 -2.2°C , 양배추는 -2.1°C , 치커리는 -2.0°C 로 나타났으며, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10(w/w%) 수용액에 1분간 침지한 경우에 있어서는 셀러리는 -1.9°C , 적채는 -2.0°C , 래디쉬는 -2.8°C , 양배추는 -2.3°C , 치커리는 -2.3°C 였다. 무처리한 딸기 페이스트는 -0.65°C , fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5의 10w/w%를 첨가한 경우에 있어서는 -1.85°C , fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10w/w%를 첨가한 경우는 -2.85°C 로, 무처리한 생딸기는 $-0.8\sim-1.0^{\circ}\text{C}$, fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5의 10(w/w%)의 수용액에 1분간 침지한 경우에는 $-1.2\sim-1.5^{\circ}\text{C}$, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10(w/w%) 수용액에 1분간 침지한 경우에는 각각 $-1.3\sim-2.0^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다.

아가리쿠스 버섯의 경우에는 무처리한 시료의 빙결점은 head부 $-0.5\sim-0.6^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.1^{\circ}\text{C}$ 로, fructose와 sorbitol을 혼합한 10w/w% 용액에 처리한 시료는 head부 $-0.7\sim-1.1^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.9^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료의 경우 head부는 $-0.7\sim-1.3^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.5^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다.

11. 빙점강하제 처리에 의한 절단야채의 저장중 품질변화를 살펴보기 위해 수분 함량, pH, 산도, 색택, 경도 및 관능검사를 실시한 결과, 저장기간에 따른 상처와 치커리의 수분함량 변화와 색택의 변화는 저장 11일째까지 거의 차이를 보이지 않았으며, 당류에 citric acid를 첨가한 처리구에 있어서 pH의 변화는 타 처리구에 비하여 상대적으로 낮게 나타났으며, 산도의 변화는 상대적으로 높게 나타난 반면에 저장기간 경과에 따른 변화는 거의 없었으며, 관능검사 결과, 저장초기에는 처리구간의 차이를 볼 수 없었으나 저장 5일째부터는 당류에 에탄올을 첨가한 처리구가 타 처리구에 비하여 상당히 좋은 것으로 나타났다.

12. 빙점강하제 처리에 의한 딸기페이스트와 딸기의 저장중 품질변화를 살펴보기 위해 가용성고형분, pH, 산도, 비타민 C, 및 관능검사를 실시한 결과, 딸기페이스트의 가용성 고형분은 10 w/w%의 fructose, glucose, sucrose 등을 첨가하면 17.4~18.4 °Brix 정도의 높은 당도를 보여 주었으며, 저장중 가용성고형분의 변화는 저장 15일째에 약 0.1 °Brix 정도가 감소하므로써 가용성고형분의 변화는 거의 없었고, 산도는 ascorbic acid 첨가구가 초기 0.73%에서 0.98%로 급격히 증가하여 저장 10일 이후에는 1.0% 이상의 값을 갖는 것으로 나타났다. 비타민 C의 변화도 ascorbic acid 첨가구가 저장 초기에는 약 470 mg% 정도의 매우 높은 함량을 나타내었다가 저장 15일째 약 340 mg%의 함량으로 나타났다. 관능평가에서도 전반적인 기호도를 살펴볼 때 빙점강하제 처리구가 저장 15일까지 가장 높은 평점을 얻었다. 그리고, 딸기 페이스트를 빙점강하제를 이용하면 저장시의 소요에너지는 81.3%~88.5%의 절약효과를 얻을 수 있었고, 빙점강하에 따른 소요 에너지의 절약효과는 빙점이 내려갈수록 소요 에너지 절약효과는 커진다는 것을 알 수 있었다.

13. 아가리쿠스 버섯의 중량감소율은 무처리시 저장 초기부터 급격한 감소를 보이는 반면에 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료는 저장 7일째 0.15% 수준으로 약 2~3배 이상의 중량감소 억제 효과가 나타났

으며, 갈변도, 경도 및 관능평가에 있어서도 전반적으로 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료가 타 처리구에 비해 저장 3~4일째까지 우수하였다.

14. 부분동결인 -3°C 의 부근의 저장온도에서 빙점강하제 처리조건별에 따른 돈육의 저장중 품질을 살펴본 결과, 10 w/w% Trisodium phosphate 처리구가 저장 25일 동안 거의 초기 수분함량과 변동이 없는 것으로 나타났으며, 드립 손실의 변화도 -3°C 저장 시에도 저장초기에만 0°C 저장 시에 비해 약 1% 수준의 차이를 보였다. VBN 및 TBA값도 타 처리구에 비해 10 w/w% trisodium phosphate 및 NaCl 처리구가 선도 변화가 다소 느리게 일어났다.

○ 활용에 대한 건의

본 연구는 균온처리에 의한 초기 품질유지 방법의 개발과 고품질의 신선식품을 일정기간 유지시킬 수 있는 저장기술인 미동결 상태의 빙온저장 및 부분동결 방법 등에 관한 연구로서 특히, 국내산 농수축산물을 안정적으로 공급하기 위해 냉동냉장으로 인해 초래되는 조직파괴, 중량손실 및 영양소 손실 등의 품질저하를 방지할 수 있어 국내 식육가공업체에 본 기술을 적극 활용할 수 있을 뿐만 아니라 농민 및 생산자단체를 대상으로 농수축산물 장기저장 기술지도 및 공장운영 시에 적극 활용토록 할 수 있으며, 또한 원료의 계절성 및 가격 등락이 심한 고가의 국내 농산물의 수급조절과 김치 등 저장성이 짧은 수출품에 적용하여 적정숙성도를 장기간 유지할 수 있는 응용기법으로 활용할 수 있으며, 그 밖에도 냉동방법의 최적조건 설정으로 인해 국내 냉동냉장업계의 에너지 절감을 위한 방안에도 이바지할 수 있다. 따라서 본 기술의 활용을 위해 매년 실시되는 농민, 생산자 단체 및 협회의 가공기술 교육의 정규과목으로 설정할 수 있도록 통보함과 아울러 기존 농축산물 가공업체에도 홍보 및 기술지도가 가능토록 과제 종료후의 활용과 관련한 연구비 지원 등의 정책적인 지원이 마련되었으면 한다.

여 백

SUMMARY

Freezing is one of the most satisfactory methods for long-term preservation of foods. And the purpose of freezing is to preserve the food by preventing microbial spoilage and slowing down degenerative changes in the food by means of lowering the temperature. The purpose of this research were to provide fundamental data for freezing of foods, and to develop a new method of initial quality maintenance using non-freezing and thermal equalizing freezing technique. To prevent the major physicochemical changes that occur during frozen storage are a result of tissue destruction, weight loss, oxidation of lipids, denaturation of proteins, discoloration, sublimation of ice and recrystallization were investigated.

The results obtained from this study are summarized as follows;

1. To develop simple and accurate analytical method for freezing time prediction of beef and tylose under various freezing conditions, freezing time(Y) was regressed against the reciprocal(X_3) of difference of initial freezing point and freezing medium temperature, reciprocal(X_4) of surface heat transfer coefficient, the initial temperature (X_1) and thickness(X_2) of samples which should cover most situations arising in frozen food industry. As results of the multiple regression analysis, equations were obtained as follows. $Y_{tylose}=3.45X_1+7642.84X_2+4642.67X_3+2946.89X_4-431.33$ ($R^2=0.9568$), $Y_{beef}=0.68X_1+7568.98X_2+2430.78X_3+3293.26X_4-299.00$ ($R^2=0.9897$) and $Y_{pork}=1.92X_1+4593.92X_2+3447.63X_4-136.67$ ($R^2=0.9903$).

2. These equations offered better results than Plank, Nagaoka and Pham's

models, shown in satisfactory agreement with models of Cleland & Earle and Hung & Thompson when were compared to previous models, and the accuracy of its was very high as average absolute difference of about 10% in the difference between the fitted and experimental results.

3. Surface heat transfer coefficient, freezing medium temperature, initial temperature and thickness of material have very significant influence on prediction of the exact freezing time. And as the product thickness increases, the influence on the surface heat transfer coefficient and initial temperature become more profound. Also, as the magnitude of surface heat transfer coefficient decreases, the influence of product thickness on freezing time become more profound but the freezing time does decreases slightly as the coefficients are increased to values greater than $150 \text{ W/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Also, when the previous testing data 109 were applicated to each model, it will be observed that the data of Hung & Thompson approach to the models of Nagaoka and Pham, and data of Cleland & Earle show in satisfactory agreement with models of Hung & Thompson and Pham. The results in materials also indicated that all samples of 5 species agree very closely to models of Nagaoka and Pham.

5. The destruction of tissues by volume change at food freezing is accepted as one of the factor responsible for quality damage. For this reason, the internal pressure developed in meats were investigated with a pressure transducer during freezing, frozen storage and thawing. Increasement of 6.33% for volume and 942.17kg/cm^3 for density at -20°C for beef were shown. In quick and slow freezing of beef, internal pressure reached to highest point

after reached to the lowest point at initial of the zone of ice crystal formation. The internal pressure was approximately 8~10psig and pressure difference was about 1 psig bigger for immersion freezing than still-air freezing.

6. During frozen storage of pork, internal pressure of 1.84~2.32psig occurred repeatedly as a function of sample weight at material temperature difference of $\pm 1^{\circ}\text{C}$. The internal pressure during thawing of pork was decreased slowly after rapid increase to the maximum for less than 5min at the beginning of thawing.

7. Internal pressure value at thawing was higher than at freezing in most cases. Internal pressure of beef with thermal equalized freezing was about 1~4 psig, which was lower than non-thermal equalized freezing. Also, freezing time was shortened to 10~20%.

8. Changes in quality during frozen storage of meat with thermal equalized freezing and various freezing methods were investigated. When beef were frozen at freezing rate of 0.39~0.66 cm/h, average diameter of ice crystal were about 30~50 μm and showed broken tissues or irregular cracks. At freezing velocity of 1.14~2.26 cm/h, ice crystals of about 10~30 μm was formed mainly inside or between fiber and slight destruction of tissues was occurred. The average diameter (D) of the ice crystals were related to the characteristic freezing time (t_c) by the equation: $D(\mu\text{m})=4.089+26.88\log t_c$ ($r^2=0.913$).

9. Beef with still-air freezing showed higher drip loss than methods of

immersion and thermal equalized freezing. Also, drip loss of pork was relatively lower than beef and showed highest value to 7.39% during storage on 40 days at air-blast freezing method. No apparent change of pH during storage of frozen beef and pork by freezing methods were detected. However, least changes for sample with thermal equalized freezing was found compare to sample with still-air and air blast freezing in VBN and TBA value. The fluctuation of frozen storage temperature did not cause noticeable changes on pH and water content. However, drip loss, VBN and TBA values were increased slowly as frequency of fluctuation increased.

10. The measurement of Freezing point by freezing point depression was applied to Beckman method. Initial freezing point of cut-vegetable for salad measured as follows; -1.1°C on celery, -1.9°C on red cabbage, -2.2°C on radish, -2.0°C on chicory in 10 w/w% solution of fructose:glucose:sucrose =2:1:1, and -1.9°C on celery, -2.0°C on red cabbage, -2.8°C on radish, -2.3°C on chicory in 10 w/w% solution of fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1. And, In case of strawberry paste; -0.65°C in non-treatment, -1.85°C in 10 w/w% solution of fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid =2:1:1:0.5, and -2.85°C in 10 w/w% solution of fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1. And, In case of raw strawberry; $-0.8\sim-1.0^{\circ}\text{C}$ in non-treatment, $-1.2\sim-1.5^{\circ}\text{C}$ in 10 w/w% solution of fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid =2:1:1:0.5, and $-1.3\sim-2.0^{\circ}\text{C}$ in 10 w/w% solution of fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1. Also, In case of agaricus mushroom; $-0.5\sim-0.6^{\circ}\text{C}$ on head part and $-1.0\sim-1.1^{\circ}\text{C}$ on stem part of non-treatment, $-0.7\sim-1.1^{\circ}\text{C}$ on head part and $-1.0\sim-1.9^{\circ}\text{C}$ on stem part of in 10 w/w% solution of fructose:sorbitol=1:1 and $-0.7\sim-1.3^{\circ}\text{C}$ on head part and $-1.0\sim-1.5^{\circ}\text{C}$ on stem part in 15 w/w% solution of fructose:sorbitol:ethyl alcohol=1:1:1.

11. Changes in quality during storage of cut-vegetable for salad, strawberry and agaricus mushroom treated with various cryoprotectants condition were investigated. In general, the sample adding cryoprotectants was more effective than those non-treatment in initial quality preservation during storage

12. The energy requirement for storage of strawberry paste products adding cryoprotectants resulted in about 80% cut-down, when compared with non-treated one.

13. In case of partial freezing, During storage at -3°C , changes in moisture content and drip loss of pork immersed in 10 w/w% solution of trisodium phosphate were lower than those of NaCl, glycerol and non-treatment after 20 days. Changes in VBN and TBA value of pork immersed in 10 w/w% solution of trisodium phosphate and NaCl were relatively lower than the other treatment.

여 백

CONTENTS

Chapter I	Introduction	21
Section 1	Needs of research	21
Section 2	Status and issue of research	23
Chapter II	Prediction of freezing time for foods	41
Section 1	Introduction	41
Section 2	Materials and methods	43
Section 3	Results and discussion	47
Section 4	Conclusion	84
Section 5	Reference	86
Chapter III	Quality maintenance of foods by thermal equalizing process	89
Section 1	Changes of internal pressure during freezing, frozen storage and thawing of meats	89
1.	Introduction	89
2.	Materials and methods	90
3.	Results and discussion	94
4.	Conclusion	117
5.	Reference	118

Section 2	Changes in quality during frozen storage of meats with thermal equalized freezing process	120
1.	Introduction	120
2.	Materials and methods	121
3.	Results and discussion	123
4.	Conclusion	136
5.	Reference	137
Chapter IV	Quality maintenance of foods by non-freezing treatment	139
Section 1	Changes of quality during storage of fresh foods by cryoprotectants	139
1.	Introduction	139
2.	Materials and methods	141
3.	Results and discussion	146
4.	Conclusion	206
5.	Reference	210
Section 2	Changes in quality during storage of pork by partial freezing	212
1.	Introduction	212
2.	Materials and methods	214
3.	Results and discussion	215
4.	Conclusion	230
5.	Reference	231

목 차

제 1 장 서 론	21
제 1 절 연구개발의 필요성	21
제 2 절 국내외 관련기술의 현황 및 문제점	23
제 2 장 식품의 동결시간 예측모델 개발에 관한 연구	41
제 1 절 서 론	41
제 2 절 재료 및 방법	43
제 3 절 결과 및 고찰	47
제 4 절 요 약	84
제 5 절 참고문헌	86
제 3 장 균온처리 냉동기법에 의한 식품의 품질유지	89
제 1 절 식육의 동결, 냉동냉장 및 해동시 내부압력 변화	89
1. 서 론	89
2. 재료 및 방법	90
3. 결과 및 고찰	94
4. 요 약	117
5. 참고문헌	118

제 2 절	균온처리 동결에 의한 식육의 저장중 품질변화	120
1. 서	론	120
2. 재	료 및 방법	121
3. 결	과 및 고찰	123
4. 요	약	136
5. 참	고문헌	137
제 4 장	미동결에 의한 식품의 품질유지	139
제 1 절	빙점강하제를 이용한 신선 식품의 품질유지	139
1. 서	론	139
2. 재	료 및 방법	141
3. 결	과 및 고찰	146
4. 요	약	206
5. 참	고문헌	210
제 2 절	부분동결 처리에 의한 돈육의 품질유지	212
1. 서	론	212
2. 재	료 및 방법	214
3. 결	과 및 고찰	215
4. 요	약	230
5. 참	고문헌	231

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성

식품에 있어서의 냉동은 장기보관을 위한 방법 중의 하나로 식품 초기의 품질을 그대로 유지시킬 수 있는 최선의 방법으로, 선진 각국에서는 오래 전부터 소비자로부터 각광을 받아 냉동식품의 생산량도 급증하고 제품의 종류도 매우 다양해지는 추세이다. 냉동식품이란 급속동결에 의해 -18°C 이하의 동결상태로 포장된 식품으로, 현재 수 백여 품목이 생산되고 있으며 국내외적으로 보아도 연간 소비량이 크게 증가되고 있어 향후 성장이 기대되는 산업이다. 그러나 국내 실정은 동결이나 냉동저장 능력의 부족으로 많은 농수축산물이 장기저장 되지 못하고 수확 즉시 출하되므로써 가격 등락 및 품질손실로 인해 식량정책에 막대한 손실을 초래하고 있을 뿐만 아니라 기존의 시설도 과채류의 경우, 과채류 전용의 냉동냉장 설비가 거의 없어 대부분 수산물 및 축산물용의 냉동냉장 시설 형태를 활용하고 있는 실정이다.

이와같이 1920년대 말 미국에서 개발된 냉동식품은 제 2차 세계대전 이후 구미 각국에서 괄목한 성장을 거듭하여 미국에서는 식탁에 오르는 식품의 85% 이상이 냉동공정을 거친 것으로 지역 및 계절에 관계없이 모든 종류의 과일, 채소 등을 즐길 수 있게 될 정도로 식품의 상업적 저장과 유통이 일반화되어 있다. 그러나 우리나라에서의 냉동식품에 대한 소비 및 생산은 객관적인 통계가 없어 정확히 파악할 수는 없으나 관련업계에 따르면 1990년 이후 약 5년 사이에 상당한 성장을 보인 것으로 추정하고 있으며, 이는 소득증대에 따른 식생활 패턴의 변화, 여성들의 사회 참여에 따른 간편·신속한 식단의 추구 등 구미, 일본 등의 냉동식품 시장의 발달 선례를 참고로 볼 때, 우리나라도 빠른 속도로 성장할 것으로 전망하고 있다. 그러나 국내의 냉동식품 시장은 아직 개척단계로 농수산물의 수급이 불안정하고 유통상 잘못된 관행으로 품질보존이 적절하게

이루어지지 않고 있으며 신선하지 못하다는 인식 등 여러 가지 문제점을 안고 있으므로 적절한 온도관리에 의한 우수한 냉동식품의 공급이 절실한 실정이다.

한편, 식품의 동결 및 냉동냉장 시에는 일반적으로 이화학적 변화에 따른 동결 변성으로 식품의 상품가치를 현저히 손상시키므로 이를 방지하기 위해 급속동결 또는 최대빙결정생성대의 통과시간을 가능한 단축시키는 방법 등이 제시되고 있으나 식품의 동결은 일반적으로 외부에서 중심으로 향해 진행되므로 식품에 따라서는 외부는 급속히 온도강하가 일어나더라도 중심은 서서히 온도가 내려가므로써 식품 조직의 빙결정을 균일 또는 미세화하기는 어려운 것으로 알려져 있다. 특히, 액화질소 및 액화탄소와 같은 초저온 매체에 의한 급속동결이나 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ 이하의 냉동냉장인 경우, 또 대형식품에 있어 동결속도가 빠를 시에는 피동결품의 외부에서 중심으로 동결이 진행되는 동안 생성된 빙결정이 내부의 미동결부분이 동결시에 생기는 체적팽창을 억제하므로써 피동결체 전체가 팽창할 수 없게 되어 팽창압에 상당하는 내압이 피동결체의 내부에서 발생되어 동결된 식품의 표면 또는 내부에 균열 또는 용기가 일어나는 현상을 볼 수 있다. 이로 인해, 동결에서 냉장보관을 거쳐 해동하는 사이에 세포파괴, 체적팽창 등의 기계적 손상과 탈수, 드립 발생, 단백질 변성 등의 영양소 손실 등에 의한 품질저하를 초래하게 된다.

이와같은 조직손상은 냉동 시에 식품 내의 수분 상변화로 인한 기계적 손상, 저장조건 및 해동조건의 변화에 따른 품질적 손상 등에 의해 주로 영향을 받게 되며 특히, 수분함량이 80%이상인 과채류에서는 더욱 심각한 문제로 대두되고 있다. 따라서 국내산 농수축산물을 안정적으로 공급하기 위해 냉동냉장하므로써 초래되는 조직파괴, 중량손실 및 영양소 소실 등의 품질저하를 방지할 수 있는 초기 품질유지 방법의 개발과 고품질의 신선한 과채류를 일정기간 유지시킬 수 있는 저장기술인 미동결 상태의 빙온저장 및 부분동결 방법 등에 관한 연구가 실용화 될 수 있도록 적극적인 연구가 필요한 실정이다.

제 2 절 국내외 관련기술의 현황과 문제점

1. 동결시간 예측모델을 이용한 최적동결조건 설정

냉동은 식품의 품질보존을 위한 가장 일반적인 방법 중의 하나이지만 실용적인 면에서 식품산업에 활용되기 시작한 것은 금세기 초반으로 냉동에 관한 공학적인 연구가 진행된 것도 불과 25~35년에 지나지 않는다. 일반적으로 냉동은 식품의 온도를 저하시켜 조직내의 자유수를 빙결정화하여 미생물의 성장과 효소활성의 억제로 식품의 품질저하를 방지시키는 것이다. 따라서 식품의 품질저하를 방지하고, 식품냉동 공정의 시스템 설계시 가격절감을 최대화하기 위하여 냉동시간 및 냉동속도의 예측은 대단히 중요하다. 냉동시간은 냉동과정 중의 품온을 실제로 직접 측정하면 쉽게 알 수 있지만, 이를 사전에 예측하여 산출하려면, 관여하는 매개인자가 많을 뿐만아니라 식품냉동 과정시 온도에 따라 변하는 열물성치 때문에 일반적으로 표준물성치를 사용하여 일정한 가정조건 하에서 약 90%의 공학적인 정도를 가진 근사식으로 유도되고 있으며, 이러한 근사식은 실험데이터 또는 계산결과에 의하여 간단한 관계식을 포함한 변형된 Plank식의 형태로 제안되고 있는 실정이다. 이러한 연구에 관해서는 Hsieh 등은 컴퓨터 시뮬레이션 기법을 이용하여 시료의 초기온도, 냉각매체온도 및 초기 빙결점 등을 입력시켜 동결시간과 온도추이를 예측하였으며, Cleland와 Earle는 유한차분법을 이용하여 평판, 원통 및 육면체의 모델식품(tylose: 23% methylcellulose와 77% water로 된 젤상의 시료)으로 수치해석에 의해 Plank식을 무차원 형태로 변형시켜 식품의 형태계수 P 및 R을 실험식의 형태로 처음 소개하였다. 또한, Hung과 Thompson도 평판형태의 식품에 대하여 Plank식의 매개인자 중 잠열을 초기빙결점 이상과 이하에서의 현열과 토펙링 말기에 미동결 상태로 남아 있는 수분함량까지 고려한 총엔탈피차로 수정하였으며, 온도차 계산에는 예냉, 상변화 및 토펙링 기간을 가중평균온도차로 구분하여 모델을 표

시하였다. 또한, Pham은 동결과정을 예냉, 상변화 및 과냉각 과정으로 분리하여 초기빙결점보다 낮은 평균빙결점이라는 경험적 선형관계식을 사용하여 냉동시간을 예측하였으며, 그 외에도 Cowell, Mascheroni, Nagaoka, Micheli와 Calvelo 등에 의해 보고된 바 있다. 그러나 이들은 동결시간 예측에 사용한 실험 데이터는 주로 tylose, 우유 및 돈육에 한정되어 있으며 동결방법도 송풍식에 의한 것이 대부분이어서 다양한 식품 및 동결방식에 적합한 보편적인 냉동시간 예측의 모델설정을 위한 실험 데이터가 매우 부족한 실정이다.

최근, 냉동시간 예측에 관해서는 많은 연구자에 의해 연구 보고되고 있다. 그 중 동결시간의 용어에 관해 살펴보면, Long은 열적정지시간(thermal arrest time), 즉 $-1\sim-5^{\circ}\text{C}$ 의 최대빙결정생성대를 통과하는 데 걸리는 시간으로 정의하였으며, Fennema와 Powrie는 냉동속도와 관련되는 시간-온도 방식에서 주어진 온도범위를 통과하는 데 걸리는 소요시간으로 설명하였고, IIR(국제냉동학회)에서 발표한 유효동결시간은 시료의 초기온도로 부터 시료의 열적중심에서 주어진 온도까지 동결시키는 데 걸리는 시간으로, 이 시간은 냉동고 내에서 식품의 전체 가공시간과 관계되는 것으로 정의하였다. 그리고 동결과정에 있어 상변화의 최종점에 대한 정의는 식품에 있어서 유동경계조건의 가설이 정립되지 않은 불가한 것으로, 보통 질량평균온도에 도달할 때, 또는 열역학적 중심이 어떤 온도에서 상변화가 완료되는 것으로 고려하여 최종점을 정하는 것이 최선의 방법이라고 보고되고 있다. 이러한 이유로 동결에 사용되고 있는 최종중심온도는 $-5, -10$ 및 -18°C 등으로 설정하고 있다. 이와같이 이론적 동결시간 예측법에서 최종 열역학적 중심온도의 선택은 동결과정 시에 방출되는 열량에 대한 정확한 계산 뿐만아니라 동결 후의 저장조건에도 관계가 있으므로 최종 중심온도의 선정은 매우 중요한 것이다. 한편, 식품의 냉동시간 예측에는 열물성치, 상변화를 동반하는 열전달 및 비등방성의 조건 등 여러 복잡한 매개인자가 관여하고 있기 때문에 지금까지 Plank가 제안한 제시한 기본적인 가정을 기초하여 연구가 계속되고 있는 실정이다. 일반적으로 Plank식은 동결시간 예측에 널리 사용되고 있는 모델로서 냉각매체에서 시료표면까지의 대류 열전달, 일정한 빙결점에서의

잠열 방출, 동결매체를 통한 대류열전도의 3가지 관계에 기초를 둔 단순한 모델로 다음과 같은 가정을 두고 있다.

1) 시료의 열물성치는 동결 또는 미동결 상태에서는 현저하게 다르지만, 항상 일정한 것으로 가정한다.

2) 시료와 냉각매체 사이는 정상상태의 열전달로 일정한 초기 빙결점에서 모든 잠열이 방출되며 현열은 무시한다.

3) 동결할 시료는 일정한 초기온도를 가질 뿐만아니라 일정한 동결매체온도에 의해 동결되어 진다.

4) 시료내부의 열전달은 일정한 열전달계수에 따라 전도에 의해 이루어진다. 이와같은 가정 때문에 Plank모델은 예냉 및 템퍼링 기간 동안 제거되는 열은 무시되고 있다. 이에 Earle와 Fleming은 Plank모델로 계산한 양고기의 동결시간 예측 연구에서 잠열을 초기온도와 최종온도 사이에서 변하는 총열량으로 대체하면 예측 정도를 향상시킬 수 있다고 보고한 바 있다. 이와같이 여러 가정 때문에 발생하는 오차를 최소화하기 위해 지금까지 많은 연구가 보고되고 있다. 참고로 지금까지 Plank식의 변형에 의한 식품의 동결시간 예측 모델을 요약하면 Table 1-1과 같다.

【식품의 냉각 및 동결에 관한 용어】

국제냉동학회에서 발표한 냉동속도 및 시간과 관련한 용어를 살펴보면 다음과 같다.

(1) 심은동결식품(deep-frozen food)

정상적인 동결방법에 의해 식품의 평균품온을 -18°C 이하로 내려, 그 품온을 유지하면서 냉동냉장하는 동결식품으로, deep frozen이라는 표현은 급속동결과 같은 의미로 사용된다.

(2) 평균품온(average temperature, equalization temperature)

Table 1-1. Summary of previous research for freezing time prediction.

Years	Researcher	Form	Comment
1941	Plank	$t = \frac{\rho \cdot L}{T_f - T_a} \left(\frac{P \cdot D}{h} + \frac{R \cdot D^2}{k_s} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> • The earliest model • P and R are constant: Slab; P=1/2, R=1/8 Cylinder; P=1/4, R=1/16 Sphere; P=1/6, R=1/24
1955	Nagaoka	$t = (1 + 0.008 T_i) \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_f - T_a} \left(\frac{P \cdot D}{h} + \frac{R \cdot D^2}{k_s} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> • Modified Plank's equation to calculate freezing time of fresh fish in air blast freezer • $\Delta H = C_u(T_i - T_f) + L + C_s(T_f - T_c)$
1967	Cowell	$\frac{F_o}{k_o} = P \left(R + \frac{1}{B_i} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> • Plank's equation described in a dimensionless form
1972	I.I.R.	$t = \rho_s \cdot \frac{\Delta H}{T_f - T_a} \left(\frac{P \cdot D}{h} + \frac{R \cdot D^2}{k_s} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> • IIR modification is similar to plank's model but with enthalpy factor(ΔH) between T_f and T_c
1979	Cleland & Earle	$t = \frac{\Delta H}{T_f - T_a \cdot (EHTD)} \left(\frac{P \cdot D}{h} + \frac{R \cdot D^2}{k_s} \right)$ <p> P=0.5 {1.026+0.5808P_k+S_{te}(0.2296P_k+0.1050)} R=0.125 {1.202+S_{te}(3.410P_k+0.7336)} </p>	<ul style="list-style-type: none"> • $\Delta H = L + C_s(T_f - T_c)$ • EHTD : Slab = 1, Cylinder = 2, Sphere = 3
1983	Hung & Thompson	$t = \frac{\rho \cdot \Delta H}{\Delta T} \left(\frac{P \cdot D}{h} + \frac{R \cdot D^2}{k_s} \right)$	<ul style="list-style-type: none"> • $\Delta H = C_u(T_i - T_f) + C_s(T_f - T_c) + (M_a - M_n)L$ • $\Delta T = (T_i - T_f)^2(C_u/2) - (C_s/2)(T_f - T_c)^2$ • P=0.7306-1.083P_k+S_{te} {15.40U-15.43+0.01329(S_{te}/B_i)} • R=0.2079-0.2656U · S_{te}

Table 1-1.(continued)

1986	Pham	$t = \frac{D}{h} \left(\frac{\Delta H_1}{\Delta T_1} + \frac{\Delta H_2}{\Delta T_2} \right) \cdot \left(1 + \frac{hD}{4k_s} \right) \cdot \Delta H_1 = C_u(T_i - T_m)$	<ul style="list-style-type: none"> · $\Delta H_2 = L + C_s(T_m - T_c)$ · $\Delta T_1 = (T_i + T_m)/2 - T_a$ · $\Delta T_2 = T_m - T_a$ · $T_m = 1.8 + 0.263T_c + 0.105T_a$
------	------	---	--

【기호 설명】

<p>A : Surface area (m²)</p> <p>C : Specific heat (J/m²°C)</p> <p>D : Equivalent length (m)</p> <p>EHTD: Equivalent heat transfer dimension (-)</p> <p>h : Surface heat transfer coefficient (W/m²°C)</p> <p>ΔH : Enthalpy change (J/m²)</p> <p>k : Thermal conductivity (W/m°C)</p> <p>L : Latent heat of freezing (J/m²)</p> <p>M : Mass (kg)</p> <p>B_i : Biot number, hD/k_s (-)</p> <p>F_o : Fourier number, α · t/D² (-)</p> <p>S_{te} : Stefan number, C_s(T_f-T_a)/ΔH (-)</p> <p>P_k : Plank number, C_u(T_i-T_f)/ΔH (-)</p> <p>P, R : Shape factor (-)</p> <p>t : time (h)</p> <p>T : Temperature (°C)</p> <p>ΔT : Weighted average temperature difference (°C)</p> <p>U : Dimensionless temperature, ΔT/(T_f-T_a) (-)</p> <p>ρ : Density (kg/m³)</p>	<p>Subscripts</p> <p>1 : Precooling</p> <p>2 : Freezing, or freezing and supercooling</p> <p>a : Freezing medium</p> <p>b : Surface</p> <p>c : Final center (-18°C)</p> <p>f : Initial freezing point</p> <p>i : Initial</p> <p>m : Mean freezing</p> <p>s : Frozen phase</p> <p>t : Final surface</p> <p>u : Unfrozen phase</p>
---	--

동결 직후 식품표면부가 중심보다는 온도가 낮으므로 식품내부에 온도구배가 생긴다. 이를 단열적 상태로 유지하면 온도가 평형상태가 되어 품온이 일정해진다. 이 때의 품온을 평균품온이라 하며, 단열적 상태라는 의미는 열의 이동이 전혀 없는 상태를 말하지만 실제로 냉동냉장시 일시적으로 식품내부의 품온이 시간경과에 따라 같아지므로 이 때의 온도를 평균품온이라 한다.

(3) 온도중심점(thermal center)

날개 또는 포장한 식품의 냉동냉장시 품온의 강하가 가장 느리게 일어나는 점을 의미한다. 즉, 동일 개체에 있어서도 동결속도가 가장 느린점이다. 이 온도중심점을 식품 내부의 중심부(기하학적 중심점)온도로 생각하기 쉬우나 식품은 성분이 균일하지 않고 또한 형상이 불규칙하므로 반드시 일치하는 의미는 아니다.

(4) 공칭동결시간(nominal freezing time)

식품의 품온이 균일한 상태에서 초기온도가 0°C 일 때, 이것을 동결하여 온도중심점을 -15°C 까지 내리는 데 소요되는 시간을 말하며, 표시방법은 $t(0, -15^{\circ}\text{C})$ 로 한다. 또한, 동결장치의 능력을 나타내기 위하여 공칭동결시간을 사용할 경우에는 식품의 형상, 크기, 성분, 포장방법 등을 자세히 기록하여야 한다.

(5) 공칭동결속도(nominal rate of freezing)

크기가 일정한 식품의 온도중심점을 통과하는 절단면의 두께(l) 1/2을 공칭동결시간(t)으로 나눈 값을 공칭동결속도(v)라고 한다. 즉, $v=l/t$ 로 나타나며, 여기서 l 을 cm로, v 는 cm/h로 한다.

(6) 유효동결시간(effective freezing time)

유효동결시간 t_e 는 시간 h 일 때, 평균초기온도($T_i^{\circ}\text{C}$)의 식품을 동결하여 온도중심점을 주어진 $T_e^{\circ}\text{C}$ 까지 내리는 데 소요되는 시간을 말한다. 즉, 평균초기온도 T_i 20°C 의 식품을 T_e -10°C 까지 내릴 경우, 그 동안에 소요되는 경과시간을 말한다.

(7) 유효동결속도(effective rate of freezing)

크기가 일정한 식품의 유효동결속도는 v_e 는 온도중심점을 통과하는 면에서

양분하여 그 두께 l cm를 유효동결시간 t_e 로 나눈 것이다. 즉, $v_e=1/t_e(T_i, T_e)$ 로 되며, v_e 의 단위는 cm/h로 된다.

(8) 유효냉각시간(effective cooling time)

유효냉각시간 t_e 는 시간 h로 나타내며, 식품의 크기와 평균초온 T_i 가 주어졌을 때 이를 냉각하여 온도중심점을 T_e °C로 할 때까지 소요되는 시간이다.

2. 미동결 저장기술

氷溫 또는 partial이라는 용어가 일본 냉장고 제조업체에 의해 저온의 새로운 분야로 소개된 것은 근간의 일로서, 이와 관련하여 1985년 4월에 일본 빙온 식품협회가 발족하였으며 그 산하에는 약 350개 업체가 회원으로 가입하여 적극적인 보급활동을 하고 있다. 최근에는 氷溫 및 partial이 적용되는 온도 영역을 新溫度帶라고 칭하고 이 온도대의 저장유통 기술을 연구 개발하려는 움직임이 크게 일고 있는 실정이다.

1) 신온도대 이용의 배경

① 냉각저장 및 동결저장(식품냉동의 현황)

식품의 저온저장은 지금까지 냉각저장(cooling storage)와 동결저장(freezing storage)으로 대별되며 이러한 구분의 기준은 식품 내에 빙결정의 생성 여부에 근거하고 있다. 다시 말해 냉각저장은 미동결(non-freezing)의 상태이며, 동결저장은 동결상태이다.

魚, 肉 및 청과물 등의 신선품은 대개 $-1\sim-1.5$ °C부근이 빙점이므로 냉각저장에서 이용하는 온도대는 $0\sim10$ °C가 일반적이며 동결저장은 품질이 비교적 안정한 -18 °C이하를 이용하고 있다. 이와같은 온도는 국제적으로 승인되어 냉동창고에 이용되고 있어 보통 식품의 동결저장은 $-20\sim-30$ °C에서 충분하지만 참치의

경우는 $-50\sim-60^{\circ}\text{C}$ 가 요구된다. 이런 범위의 온도는 그 범위 내에 대부분의 식염, 당, 수용성 성분의 공정점을 포함하고 있어 식품 내의 자유수가 거의 얼게 되므로써 동결이 끝나는 온도로 볼 수 있다.

② 기존 냉각저장의 단점

魚는 어획 후 쇠빙으로 덮는 저장법이나 쇠빙을 해수에 담구어 저장하는 수빙법에 의해 냉각저장 되며, 肉은 도살 후 0°C 의 냉장창고 내에서 냉각저장한다. 이와같은 냉각저장의 경우에는 대체로 저장한계가 1~2주로 그 이상 유지시키는 것이 곤란하다. 이와같이 저장이 번거롭거나 저장기간이 짧다는 것이 기존의 냉각저장에 있어서의 최대 단점이다.

③ 기존 동결저장의 단점

국제기준 -18°C 이하에 의한 동결저장에 있어서는 저장기간이 수 개월에서 부터 1년 이상의 장기간이므로 저장한계에 대한 불만과 냉각저장에서와 같은 부패의 우려는 없으나 동결에 의한 품질저하 즉, drip발생, 단백질변성, 육질의 손상 및 sol상태의 파괴, 풍미손실 등이 일어난다. 이러한 문제는 냉동내성이 강한 식품에서는 별 문제가 아니지만 약한 식품에서는 품질저하가 두드러지게 되는 데 이를 凍結傷害(凍結障害)라고 한다. 그밖에 해동하지 않으면 사용할 수 없다는 점과 동결에 막대한 에너지가 소요된다는 것이 가장 큰 단점으로 볼 수 있다.

2) 新溫度帶 이용의 발상

- 저장기간이 단기(냉각저장)와 장기(동결저장)의 중간인 2주 내지 1개월 정도의 중기 저장이 가능하다는 점
- 氷이 가능한 존재하지 않을 정도의 조건을 만족시키는 0°C 이하의 식품 빙결점 전후, 즉 최대빙결정생성대($-1\sim-5^{\circ}\text{C}$)부근의 저장온도를 이용한다는 점

【신온도대 저장의 분류】

Non-freezing(미동결) : 과냉각법

빙온법 : 식품 자체의 빙온대를 이용하는 방법

(신선품)

빙결점 강하법(가공품)

Freezing : partial freezing(부분동결)

① 氷溫法

빙온은 제창자인 山根에 의하면 0℃이하, 즉 식품의 빙결점에 도달했을 때까지의 온도를 말하며 이 온도대에서 저장하는 것을 빙온법이라 한다. 빙온법에는 식품 자체의 빙결점까지의 빙온대를 이용하는 것(주로 신선품 위주)과 인위적으로 빙결점을 강하시켜 빙온영역을 넓혀서 이용하는 빙결점강하법(주로 가공품)의 2가지가 있다.

○ 식품 본래의 빙온대를 이용하는 방법

식품의 빙결점은 신선한 과채류, 肉 및 魚에서는 보통 -0.4~-2.5℃의 범위내에 있으며 평균적으로 약 -1.3℃ 수준이다. 이 방법의 특징은 얼어서는 안되므로 0℃에서 -1℃사이를 이용하는 것으로 되어 있으나 실제로 보관시나, 수송 및 배송시에 이 온도대를 유지시키는 것을 상당히 어려우므로 엄격한 온도관리가 요구된다.

○ 빙결점강하법

빙결점을 강하시키는 방법으로는 일반적으로 자유수를 감소시키는 것이 가장 좋다. 이를 위해서는 탈수, 물과 결합하는 염 및 당류, 단백질, 에탄올 등의 첨가 수법이 있다. 식품 중에서도 바나나, 밤, 호두, 치즈의 빙결점이 낮은 것은 함수율이 적고 당이나 지방, 단백질의 함량이 높기 때문이다. 또한, 연어 알젓의 빙결점이 -26℃부근으로 알려져 있는데 이는 식염을 첨가하므로써 탈수의 효과를 초래할 뿐만 아니라 지방이 많이 함유되어 있기 때문에 빙결점강하가 크게 초래된다. 이와같이 빙결점강하에 의한 빙온영역은 상당한 저온까지

내릴 수 있어 저장성을 향상시킬 수 있는 잇점이 있다. 따라서 미리 빙결점을 측정하거나 예측하여 두지 않으면 어느 온도까지 내려야 좋을 지 알 수 없는 어려움이 있다. 빙결점강화법에 의한 선도유지 효과는 정어리, 가자미, 鷄肉 및 오이 등 다수의 식품에서 보고되어 있으나 대표적인 예로 정어리에 식염 5%를 첨가하여 5℃, -3℃(빙온), -20℃(동결)의 3가지 온도영역에서 저장실험을 한 결과, 빙온저장은 5℃저장에 비해 60일 정도 상당히 양호하게 선도가 유지되었다. 그러나 이와같이 인위적으로 빙결점강화를 한 경우에는 이미 신선품이 아닌 가공품으로 변하였기 때문에 가공품에 의한 저장법이라 볼 수 있다. 그리고 빙온 영역의 활용은 식품저장 이외에 야채, 면류, 정어리 등의 빙온건조 및 빵 반죽의 빙온숙성 등 여러가지 면에서 이용할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

3) 미동결법에 의한 응용

① Freez-flo

빙온식품 외에 빙결점을 강하시킨 제품의 대표로 freez-flo식품이 있다. freez-flo식품이란 설탕, 식염, 단백질, 식물성유지의 특수한 조합과 공정에 의해 제조한 식품으로 -18℃에 도달할 때까지 동결잠열을 방출하지 않고(즉 동결하지 않는다는 의미)쉽게 얼지 않는다는 특징이 있다. 또한 수분활성이 상당히 억제되므로써 미생물학적으로 안정하여 상온에서도 어느 정도 보존성이 있을 뿐만 아니라 0℃이하에서는 상당한 보존성을 지니고 있다. 그리고 미동결 상태이기 때문에 동결손상이 없고 식감도 좋으며 해동이 불필요하므로 에너지 절약 면에서도 상당한 잇점을 지닌다.

② 寒溫法

빙온법은 0~-1℃라는 극히 좁은 범위에서 이용하므로써 온도관리가 어려운 반면에 -1~-5℃의 비교적 이용하기 쉬운 온도대를 활용하는 것이 한온법이다.

4) Partial freezing

Partial freezing(이하 PF라 한다.)이란 일부 수분이 얼어져 있는 상태를 말하며, 부분동결이라고 해석할 수 있다. 일반적으로 빙결점 직후의 온도대를 이용하는 것으로 1934년 프랑스 어선이 이용한 -3°C 브라인 스프레이에 의한 Bellefont-folliot방법이나 1964년 포르투갈 어선 pargo가 이용한 $-1\sim-3^{\circ}\text{C}$ 의 쇄빙에 의한 pargo방식, 1967년 영국의 $-1\sim-5^{\circ}\text{C}$ 의 냉동창고 내에서 실험한 결과를 총합하면 $-1\sim-3^{\circ}\text{C}$ 까지 魚를 냉각하여 부분동결한 경우 12~35일 정도의 비교적 장기간에 걸쳐 선도유지가 가능하였고 육질이 약한 어류 및 치어에서는 -3°C 정도에서 drip을 감소시켜 주는 효과가 있는 것으로 보고되었다. 또한, 일본의 경우는 丙山등이 수 년에 걸쳐 연구 보고한 바, 그 효과는 다음과 같다.

① 우수한 저장효과

무지개 송어를 -3°C 에서 부분동결하여 K값을 측정한 결과, 생식 가능한 선도는 빙장법에서 1일간이었으나 부분동결(-3°C)에서는 11일간으로 나타났다. 이러한 우수한 저장성은 일반적인 해수어 및 갑각류에서도 마찬가지로 나타났으며, 특히 성게는 보통의 동결방법에서는 조직이 파괴되어 동결이 곤란한 것으로 보고되고 있는 식품이나, -3°C 에서 부분동결한 경우 기존의 저장법에 비해 상당한 효과가 있는 것으로 보고되었다. 이 밖에도 부분동결 -3°C 에서는 기생충이나 세균이 사멸하거나 감소하는 효과도 얻을 수 있었다고 한다.

② 저장성을 높인 농축효과

魚를 -3°C 에 저장하면 일시적으로 과냉각은 생기지만 곧 동결한다. 빙결점 -1.45°C 의 전갱어를 20시간 걸쳐 -3.4°C 까지 저하시킨 경우 Heiss의 계산식에 의해 총 수분함량의 약 57%가 氷으로 됨을 예측할 수 있으며 현미경으로 관찰한 결과 근세포의 외부에 큰 빙결정이 생성된다는 것을 관찰할 수 있다. 어육을 동결하면 보통 근세포외의 자유수가 먼저 얼고 이어서 세포내의 물이 수증기압의 차에 의해 세포외로 유출하여 다시 얼게되므로써 세포외에 큰 빙결정이 형성된다. 이 때 언 것은 거의 자유수이며 물에 녹아 있던 성분의 대부분은 미동결수 중에 잔존하게 된다. 그 결과 세포 내·외가 동시에 성분의 농축이 일

어나며 이 농축된 系에서는 미생물이 활동하기 어려워 민감한 세균은 손상을 입거나 사멸하게 된다. 이와같은 효과는 동결에 의해 얻을 수 있는 효과로써 농축효과(concentration effect)라 한다. 이러한 효과는 부분동결 뿐만아니라 동결한 경우에는 농축효과가 일어나며 저온효과와 더불어 저장성 증대에 크게 기여한다.

5) 新溫度帶 저장에 대한 과제

최근 비약적인 성장을 지속하고 있는 콜-드식품은 향후 가장 성장 면에서 주목을 받고 있는 식품 중의 하나이지만 현행의 콜-드체인 시스템으로는 식품 위생상, 품질상 매우 미흡한 실정이다. 이와같은 실정에서 볼 때, 신온도대 저장 유통이 기존의 저온저장 유통을 대체해 주는 방안으로 기대되기 때문에 전망은 상당히 밝은 편이지만, 다음과 같은 실용화를 위해 극복해야할 기술적 사항들이 있다.

① 온도관리 문제점

온도변동의 허용범위가 좁다. 즉, 빙온영역이 좁아 0~-1℃와 같은 경우는 자칫하면 0℃이상이 되거나 빙결점 이하가 되기도 하며, 부분동결에서도 -3℃에서 변동할 때마다 동결 및 해동이 되풀이됨으로써 품질의 노화를 초래하게 된다. 따라서 ±0.5℃이하의 변동폭으로 억제하지 않으면 품질을 보증할 수 없게 되며 특히, 냉동내성이 약한 것은 부분동결 저장시 엄밀한 온도관리가 요구된다. 유럽이나 미국에서 이 방법의 보급이 부진한 것은 온도관리에 대한 기술면의 어려움 때문인 것으로 여겨지며, 실제로 냉장창고 내에서의 보관 및 유통 단계에 있어서의 엄밀한 온도관리는 기술상 어려울 뿐만아니라 비용도 많이 소요될 것이다. 그리고 빙결점강하법에 의한 빙온의 경우에도 식품에 따라 빙결점이 다르므로 일정한 저장 및 유통온도로 고정화시킬 수 없다는 점이 온도관리의 애로 사항이다.

② 적용 제품의 한계성(가공품에 한정)

빙결점강하법 및 과냉각법의 경우는 모든 신선품에 적용할 수 없으며 가공품에 한정된다.

③ 품질에 대한 불안

부분동결 -3°C 저장품의 품질에 대한 의혹심을 확실히 해소시킴과 동시에 식품의 종류, 형태, 용도별에 따른 부분동결의 적용한계를 명확하게 밝혀야 한다.

3. 동결방지제에 의한 저장기술

일반적으로 농산물은 수확한 후에도 생명현상을 영위하기 위하여 호흡작용을 지속하고 있으며, 그 기질로서 자체 성분을 소모하기 때문에 여러 가지 품질저하 현상이 나타나는 원인이 되고 있다. 이 호흡작용은 주변온도가 높을수록 촉진되는 하나의 발열반응이기 때문에 호흡작용에 의하여 생성된 호흡열이 품온을 상승하게 하고 품온 상승은 다시 호흡작용을 더욱 촉진하게 하는 악순환관계를 가지므로, 생리작용이 왕성한 농산물의 선도유지를 위해서는 온도관리가 매우 중요하다. 특히 생리작용을 나타내는 지표로서 이용되고 있는 호흡량 온도계수 Q_{10} 값(온도상승 10℃에 대한 호흡량의 증가율)은 과일의 경우 일반적으로 2.5정도로서 저장온도를 10℃ 저하시킴에 따라 호흡율을 1/2.5배 정도 감소시킬 수 있다. 따라서 농산물의 저장에는 가급적 동해를 받지 않는 범위에서 빙결점에 가까운 온도에서 저장하는 것이 요구된다. 실제로 -0.8℃의 빙온영역에서 저장한 배의 경우 1℃의 냉장온도에서 저장한 경우보다 이산화탄소 배출량이 약 40%정도 억제되었을 뿐만 아니라 저장가능기간도 냉장저장한 것보다 2배 이상 증진시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 송이버섯에 대한 예비실험 결과에서도 저온저장시 14일 정도의 저장수명을 나타내었으나 -1℃의 빙결점 근접 저장시 약 40일정도로 저장수명이 연장되는 효과가 있었다. 그러나 이와 같은 높은 효과에도 불구하고 빙결저장이 산업적으로 이용되고 있지 못한 이유는 기존 저온저장고의 온도편차가 ±1℃ 정도로서 빙결저장에 요구되는 온도의 정밀성을 극복하지 못한 결과로서 나타나는 농산물의 동해현상 때문이다. 일반 농산물과 같은 식물체가 동결되면 먼저 세포외 동결로 세포벽이 파괴됨과 동시에 세포내 동결이 일어나 액포나 기타 세포내 소기관이 붕괴되어 생명력을 소실하게 되며, 세포의 팽압보유력 또한 소실되어 조직 연화로 인한 상품성을 소실하게 된다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 가압이나 빙점강하제를 이용하여 빙결점의 폭을 확대시키려는 연구가 진행중인 것으로 알려져 있다. 빙점강하제는 단당류,

이당류, 다가 알코올 및 무기염류 등의 냉동보호물질(cryoprotectants)을 첨가하여 냉동저장하는 방법으로서 축산냉동제품의 단백질 침전이나 유화안정성을 부여하기 위하여 많이 연구되어 왔다. 이에 대한 연구로서는 Trout와 Scheid가 크림에 10%의 설탕을 첨가하여 냉동하면 크림의 유화안정성을 향상시킬 수 있으며, Badcock 등은 살균우유에 설탕과 ascorbic acid를 첨가하여 냉동저장하면 단백질의 침전 및 지방의 산패를 어느 정도 막을 수 있다고 하였다. 또한 Wakamatu 등은 난황에 설탕과 NaCl을 각각 첨가하여 냉동시킨 후 해동을 하였을 때 난황의 gel화를 방지할 수 있다고 보고하였다. Meryman에 의하면 냉동보호물질은 냉동저장시 작은 얼음 입자를 형성하고, 결합수를 증가시켜 단백질의 변성을 방지함은 물론 유화 안정성을 유지시키는 역할을 할뿐 만아니라 액체식품에 냉동보호물질을 첨가할 경우에는 조직의 변화를 극소화함과 동시에 빙점강하효과를 얻을 수 있다고 보고한 바 있다. 그리고 Love와 Elerian은 대구육의 냉동저장시 glycerol을 첨가하여 단백질의 변성방지 효과에 대하여 연구하였으며, Doan과 Waaren은 우유의 냉동냉장시 인산염 첨가에 의한 우유의 물리적 안전성에 대한 효과를, Babcock와 Rose는 우유의 냉동저장시 당류 및 glycerol첨가에 의한 우유 카제인의 안정성에 대하여 연구하였다. Sterling은 과실의 냉동에 있어 glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, sorbitol, 당류, 염화나트륨 등의 동결방지제로서의 보호작용에 관하여 보고하였다. 그리고 국내에서는 Lee와 Shin의 우유와 오렌지주스의 냉동냉장시 동결방지제를 이용한 연구가 있으며, Jeong 등의 딸기펄프와 붉은 생고추 페이스트의 냉동저장시 염류, citric acid, dextrose, fructose, sorbitol, ascorbic acid 등의 동결방지제를 이용한 것이 고작으로 과채류의 저온저장에 동결방지제를 이용한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

그러나 이들의 연구는 주로 냉동보호물질을 식품에 첨가하여 식품 중의 수분을 빙결점으로 전환시켜 냉동저장하는 방법에 관하여 연구되었다. 또한 빙점강하제를 이용하여 상의 변화를 초래하지 않고 신선물 상태로 저장한 연구결과로서는 국내에서 신 등이 과실펄프 및 오렌지주스의 가공식품에 대한 연구보고가

있으며, 일본에서는 山根이 20세기 배, 오이 등에 대한 개론적인 보고만 있을 뿐이다. 특히 山根은 빙온영역에서 생체 저장시 저온 stress에 대항하기 위하여 체내의 단백질이나 다당류를 저분자화하여 세포액 중의 용질의 분자수를 증가시켜 세포액의 삼투압을 높이는 관계로 빙결점이 하강하는 것으로 판단하고 있다. 또한 그는 실제 20세기 배에 대하여 sorbitol, vitamin C, fructose, iodine를 사용하였을 때 빙점강하효과는 fructose가 가장 우수하였으나 선도 면에서는 요소가 가장 우수하다고 하였으며, 오이의 경우에는 glucose, alcohol, NaCl, sodium acetate를 사용한 결과 20% NaCl이 가장 우수한 결과를 나타내었다고 하였다. 그러나 20세기 배에 적용한 빙점강하제의 농도를 0.5%로 고정하여 실험한 관계로 실제 빙점강하 효과가 미미한 것으로 나타났다. 또한 NaCl은 빙점강하 효과는 높으나 절입 현상으로 인하여 조직감이 상실됨과 동시에 갈변 등의 색 변화도 상당히 촉진되어 상품성이 소실되는 문제가 있으나 이에 대한 체계적인 연구가 되어 있지는 않는 실정이다. 따라서 농산물의 빙결저장시 빙점강하제의 선택에는 제품의 특성과 경제성을 충분히 고려되어야 하며 동시에 적정 농도와 적용방법 등에 대한 체계화된 연구가 요구된다.

한편, 현재까지 보고된 동결방지제의 식품에 이용한 예와 그 기능을 소개하면 Table 1-2와 같다.

Table 1-2. Utilization and function of cryoprotectants in foods

Cryoprotectants	Fuction	Remarks
<u>Mono- and disaccharides</u>		
Glucose	minimize gelation of egg yolk minimize precipitation of milk proteins.	Lopez et al Lonergan et al
Fructose	minimize gelation of egg yolk	Jaax, Lopez et al
Sucrose	minimize gelation of egg yolk minimize precipitation of milk proteins.	Wakamatu et al Lonergan et al
Sucrose syrups & other sugar syrups	retard oxidative browning of fruit by excluding O ₂	Pointing
Various mono- & dissacharides	minimize insolubilization of protein in fish	Tamoto et al
<u>Polyhydric alcohols</u>		
Glucose	minimize gelation of egg yolk minimize insolubilization of protein in fish minimize precipitation of milk proteins.	Lesser Love & Elerian Minson et al
Sorbitol	minimize precipitation of milk proteins.	Desai et al
<u>Salts</u>		
Sodium chloride	minimize gelation of egg yolk inhibit oxidative enzymes in furit	Wakamatu et al Reed
Sodium citrate	minimize precipitation of milk proteins.	Doan & Warren
Polyphosphates	minimize precipitation of milk proteins. minimize thaw-exudate in fish minimize thaw-exudate in poultry	Doan & Warren Meyer et al Klose et al

Table 1-2. (continued)

Cryoprotectants	Fuction	Remarks
<u>Other</u>		
Ascorbic acid	minimize oxidative browning in fruits by serving as a reducing agent	Reed
Citric acid	minimize oxidative browning in fruits by altering pH to a value less suitable for oxidative enzymes	Pointing
Carboxymethyl- cellulose, alginates & other gums	improves texture of ice cream by promoting the formation and stability of small ice crystals.	Doan & Warren
Lactose	minimize precipitation of proteins in milk by prevention of lactose crystallization.	Lonergan et al

제 2 장 식품의 동결시간 예측모델 개발에 관한 연구

제 1 절 서 론

식품동결의 경제적 측면과 가공의 요구조건 및 품질을 평가하기 위해서는 식품의 정확한 동결시간 예측은 대단히 중요하다. 지금까지 동결시간 예측을 위해 문헌상에서 많은 모델이 제안되어 왔으나 동결과정은 moving boundary problem 즉, 상변화를 포함한다는 것과 대부분이 단상(single phase)이 아닌 다상 문제로 비정상 상태(unsteady state)의 해(solution)로서는 쉽게 해결되지 않고 있다. 또한, 동결이 진행되는 동안 식품은 모든 온도 범위에 걸쳐 잠열을 방출할 뿐만아니라 동결동안 일정한 열물성치를 가지지 않기 때문에 식품의 동결을 예측하는 정확한 수학적 모델은 아직까지 없는 실정이다. 이러한 동결시간 예측에 관한 연구는 현재 Plank 방정식을 기초로 한 단순한 해석적 모델 개발과 유한요소와 같은 수치해석적 방법으로 크게 구분되는 데, 후자는 광범위한 수학적 지식과 컴퓨터 프로그램 작업이 요구되는 것으로 실제 현장에서는 그다지 적용되지 못하고 있다. 따라서 최근에는 정확한 해석적 방정식을 유도하기보다 근사적이며 단순한 경험적 관계식을 찾으려고 노력하고 있다. 국내에서는 지금까지 동결시간예측에 필요한 연구실적이 그다지 없는 실정으로, Plank방정식을 변형시킨 근사적인 해석적 방법으로 정과 공에 의해 일부 연구가 진행된 바 있으며, 주로 지금까지는 외국에서 Cleland와 Earle, Hung과 Thompson, Pham, Mascheroni와 Calvelo 등에 의해 연구되어 왔으나, 이러한 냉동에 관한 공학적 연구가 진행되어진 것은 불과 30~40년 정도에 지나지 않는 실정이어서 예측에 필요한 주요 물성치 데이터는 대부분 타 연구자의 데이터를 인용하거나 tylose등 한정된 시료를 대상으로 예측 모델을 개발하였으므로 실험데이터가 매

우 빈약하다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 동결조건 및 방법에 따른 우유 및 gel상 모델 시료인 tylose의 단순하며 간편한 동결시간을 예측하기 위한 모델을 제시하고 지금까지 발표된 대표적 모델을 대상으로 비교검토한 결과를 소개하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 공시재료

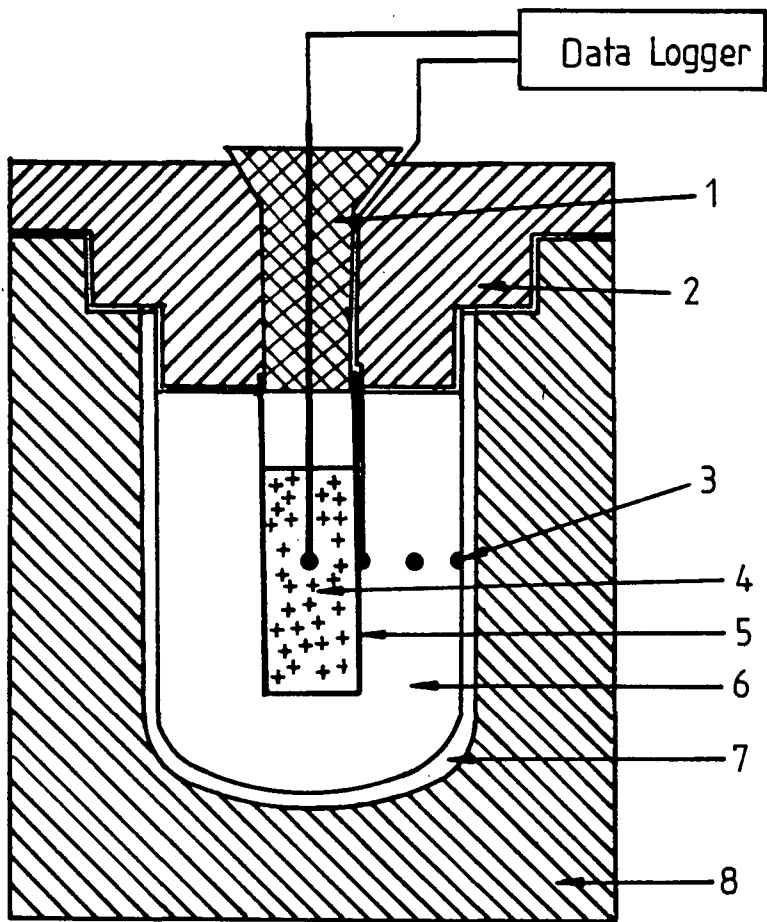
본 실험에 사용한 시료는 23% methylcellulose와 77% 수분으로 된 gel상 모델 시료인 tylose와 우육을 사용하였으며, 우육은 살코기 부위만을 선별하여 두께별(Table 2-5)로 일정 크기(10cm×10cm, 오차:±0.5cm)로 성형한 후 일정 온도로 유지시켰다.

2. 동결실험

각 시료에 있어 동결시간의 정확도를 고려하여 실제 동결상황에서 일어나는 것과 유사한 범위의 조건하에서 실험을 실시하였다. 동결은 2원냉동시스템의 초저온 동결고(모델; SW- UF 400, 삼원냉열ENG.)를 이용하여 고내(유효면적; L1,850×W850×H980mm) 중심부에 설치한 트레이 위에 시료를 얹어 놓고, -20~-50℃범위에서 온도조절기와 송풍량으로 온도를 조절하였다. 동결온도 및 시간 측정은 0.3mm 동-콘스탄탄 열전대를 시료의 기하학적 중심부에 부착하여 중심온도가 -18℃에 도달할 때까지 자동온도기록계(Data Logger, Model: DIGISTRIP III, USA)를 이용하여 1분 간격으로 연속 측정하였다.

3. 물성치 측정

측정시료의 동결 전후의 밀도는 부피에 대한 중량의 비로써 산정하였으며, 동결상태의 경우는 일정량의 시료를 비중병에 주입하여 처리온도 별로 약 24시간 동결시킨 후의 체적과 동결전의 중량으로 구하였다. 초기 빙결점은 Fig. 2-2와 같이 직접 제작한 장치를 사용하여 Beckmann법에 의해 열평형 온도대를 외삽하여 결정하였으며, 표면열전달계수는 Creed와 James의 총괄열전달계수의 산출을 위한 transient temperature method를 적용하였고, 비열은 빙결점 이상의



- | | |
|-------------------|-------------------------|
| 1. Rubber Lid | 5. Copper sample tube |
| 2. Insulation Lid | 6. Heat exchange medium |
| 3. Thermocouples | 7. Vacuum bottle |
| 4. Sample | 8. Insulation |

Fig. 2-2. Schematic diagram of freezing point measuring apparatus

온도에서는 Siebel의 실험식에 의해, 빙결점 이하의 온도에서는 Yano의 실험식으로 산정하였으며, 잠열은 Woolrich의 실험식으로, 동결동안 제거되는 전열량은 시료의 초기온도와 최종동결온도사이의 total enthalpy차와 DSC(모델:UNIX DSC 7, PERKIN ELMER Co. U.S.A.)를 이용하여 비교 산출하였다. 그리고, 열전도도를 추정하기 위해 열확산율을 측정하여 $k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ 식(여기서 α =열확산율(m^2/hr), ρ =밀도(kg/m^3), C_p =비열($J/m^3 \cdot ^\circ C$))으로 산출하였다. 이를 위해 열확산율은 Fig. 2-1과 같은 측정장치를 제작하여 항온조에서 시간에 따른 온도변화를 연속 측정하여 curve fitting법을 이용하였다. 항온조 내의 온도조절을 위하여 가열기 및 교반기를 설치하였으며, 시료용기는 PVC원통의 중심에 동판을 부착하여 그 위에 아크릴원통을 고정하였으며, 아크릴원통에는 밀면에서 1 cm간격으로 동-콘스탄탄 열전대를 5개 부착하였고, 시료의 표면온도를 측정하기 위하여 동판표면에 깊이 1 mm, 길이 3 cm의 홈을 파서 열전대를 부착하였다. 시료는 시료용기에 일정하게 채운 뒤 냉장고 내에 24시간 저장하여 온도편차가 없도록 조절하였다. 그리고 수분은 상압가열 건조법으로 측정하였다.

4. 동결시간 계산 및 비교

본 연구에서는 실험조건에 따른 tylose 및 우육의 총 46개 데이터와 기존의 동결시간 예측모델(Plank, Nagaoka, Cleland & Earle, Hung & Thompson, Pham)과 비교 검토하기 위하여 각 모델을 Basic 및 Microsoft Excel(Version 5.0) 프로그램으로 계산 처리하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 열물성치 측정

일반적으로 고체식품 및 고점도 식품의 전열은 대부분 전도에 의한 전열로서, 여기에 관여하는 비열 및 밀도는 비교적 추정 및 측정이 쉬우나 열전도도는 측정이 용이하지 않으므로 본 연구에서는 Fig. 2-1의 측정장치를 이용하여 curve fitting법을 이용하여 열확산율을 구하므로써 열전도도를 추정하였다. 먼저, 열확산율 측정장치의 보정을 위해 $-5^{\circ}\text{C} \sim -6^{\circ}\text{C}$ 와 $-17^{\circ}\text{C} \sim -18^{\circ}\text{C}$ 에서 얼음의 시간에 따른 온도변화를 측정하여 구한 측정치와 비교 검토하였다. Table 2-1에서 보는 바와같이 3회의 측정치를 문헌치와 비교한 결과, 약 6%의 근소한 오차로 거의 일치하므로 측정장치의 정확도와 재현성을 입증하였다. 이와같이 하여 tylose 및 우육의 미동결상태와 동결상태에서의 열확산율을 구하여 밀도 및 비열 값(Table 2-4)을 대입하므로써 산출한 열전도도의 계산 결과를 Table 2-2에 나타내었다. Fig. 2-3은 시료통 plate의 온도가 0.75°C , 초기온도 7.2°C 에 있어서 우육의 열확산율을 계산하기 위한 냉각곡선을 나타낸 것으로 $6 \sim 7^{\circ}\text{C}$ 범위에서의 열확산율은 $4.43 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{hr}$, 이 때의 열전도율은 $0.447 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ 로 계산되었다. 그리고 이와같이 계산된 열전도도는 기존의 타 모델과 비교 검토한 결과 거의 유사한 수준으로 나타났다(Fig. 2-4). 표면열전달계수는 냉각매체온도에 따라 변하는 시료의 표면온도를 직접 측정하여 반대수그래프에 냉각시간과 무차원온도($T_t - T_a / T_i - T_a$)를 plotting하므로써 얻은 기울기를 이용하여 Creed와 James의 transient temperature method로 포장조건별에 따른 다양한 표면열전달계수를 측정된 결과, Table 2-3과 같이 나타내었다. Table 2-3에서 보는 바와같이 송풍식에서는 무포장시 $20.57 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$, wrap 포장시는 $16.11 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$, wrap과 Al-foil로 포장한 경우에는 $13.07 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ 로 계산되었고, 또한 침지식은 송풍식보다 기울기 즉, 냉각속도가 약 10배 이상 빠르게 나타났는 바, 이는 일반적으로 물의 열전도도($0.593 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$)가 공기($0.023 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$)보다 매우 크기 때

Table 2-1. Comparison between published and measured values of thermal diffusivity for ice

Material	Temperature (°C)	Published ¹⁾ (m ² /hr)	Measured (m ² /hr)	Difference (%)
Ice	-5 ~ -6	4.36 × 10 ⁻³	4.09 × 10 ⁻³	- 6.2
			3.95 × 10 ⁻³	-10.4
			4.20 × 10 ⁻³	- 3.7
	-17 ~ -18	4.75 × 10 ⁻³	4.50 × 10 ⁻³	- 5.3
			4.45 × 10 ⁻³	- 6.3
			4.40 × 10 ⁻³	- 7.4

¹⁾Values from International Critical Tables

Table 2-2. Thermal diffusivity and thermal conductivity of beef and tylose in unfrozen and frozen state

Material	Temperature (°C)	Thermal diffusivity (m ² /hr)	Thermal conductivity (W/m°C)
Beef	6 ~ 7	4.43 × 10 ⁻⁴	0.447
	-10 ~ -12	2.42 × 10 ⁻³	1.273
	-20 ~ -21	2.66 × 10 ⁻³	1.399
	-41 ~ -42	3.48 × 10 ⁻³	1.830
Tylose	6 ~ 7	4.39 × 10 ⁻⁴	0.424
	-10 ~ -12	3.32 × 10 ⁻³	1.663

Table 2-3. Values of surface heat transfer coefficient and slope of freezing curve

Materials	Packaging combination ¹⁾	Air-blast freezing		Immersion freezing	
		m ²⁾	h ³⁾	m	h
Beef	I	0.347	20.57	0.028	254.92
	II	0.443	16.11	0.045	158.62
	III	0.546	13.07	0.050	142.76
	IV	0.674	10.59	0.057	125.22
	V	0.812	8.79	0.079	90.35

¹⁾ I : No packing, II : Wrap, III : Wrap/Al-foil, IV : Wrap/Al-foil/ Polyethylene film, V : Wrap/Al-foil/Polyethylene film/Urethane board

²⁾The slope of freezing curve

³⁾The surface heat transfer coefficient

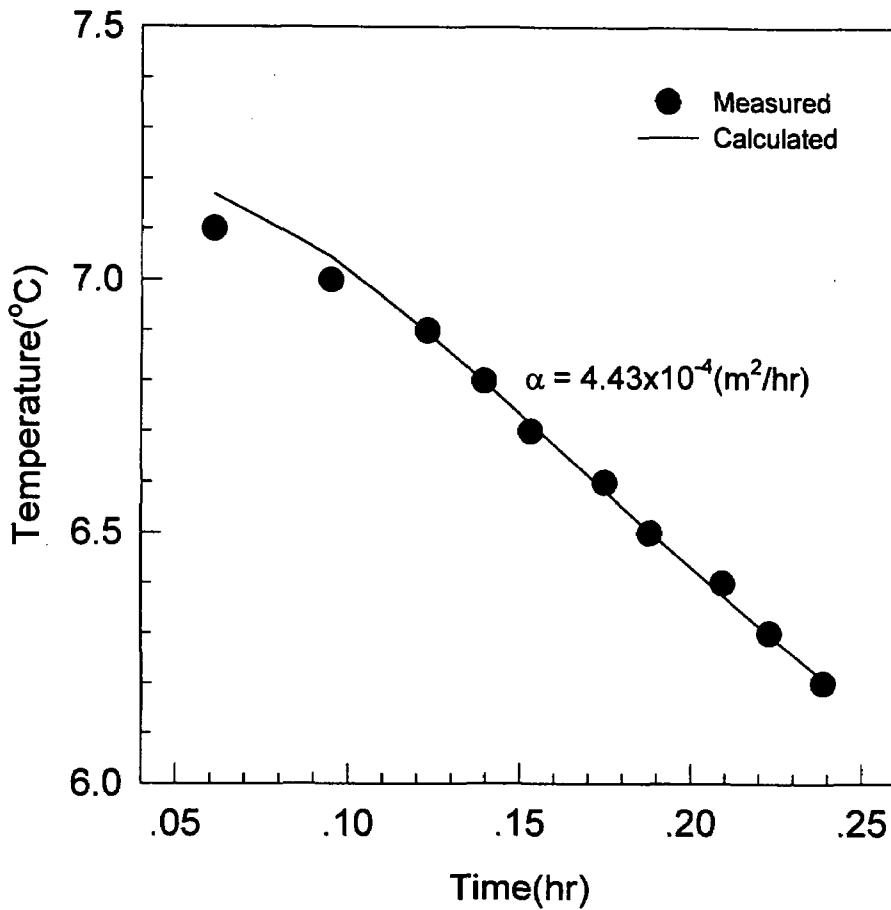


Fig. 2-3. Cooling curve of beef for calculating thermal diffusivity ($T_p=0.75^\circ\text{C}$, $T_i=7.2^\circ\text{C}$)

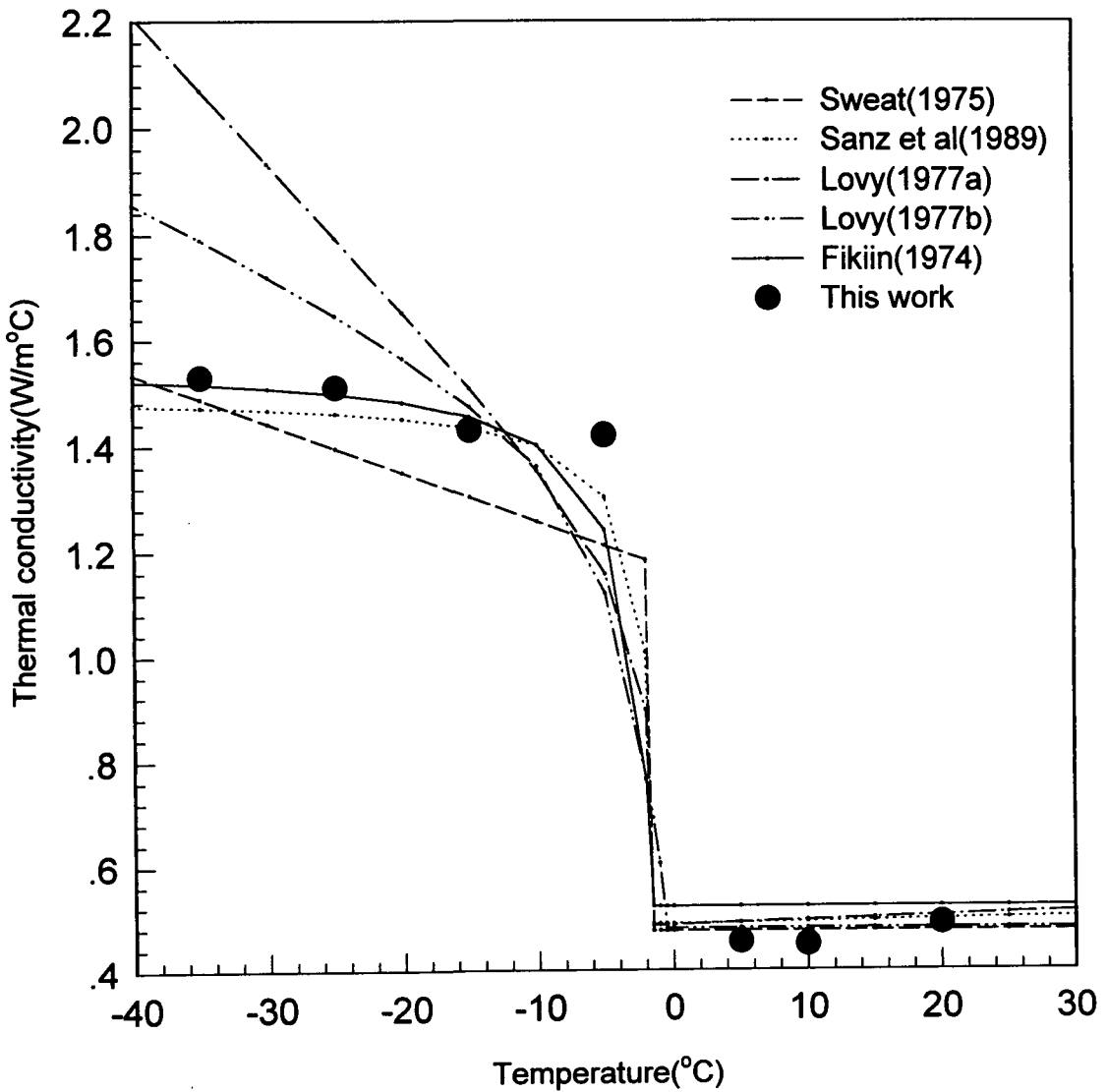


Fig. 2-4. Thermal conductivity of beef(water content=76.1%).

문이다.

한편, 시료의 빙결점은 동결 기작중의 중요한 인자의 하나로서 최적 동결조건 설정에 대단히 중요시되고 있으며 빙결점을 전후하여 식품의 물성이 크게 변하므로 중요한 의미를 갖는다. 따라서, 본 연구에서는 Beckmann에 의한 빙결점 측정법을 적용하여 직접 측정하였다. 즉, 수용액을 냉각하면 온도가 내려가고 빙결점 이하로 되어도 빙결하지 않는 과냉각 현상이 나타난다. 그러나 과냉각은 불안정한 상태이므로 외부에서 충격을 주거나 일정한 시간이 경과하면 이 상태는 균형을 잃고 갑자기 품온이 빙점까지 상승한 후 일정온도를 유지하면서 빙결점이 생성되며, 이 때 열평형온도대를 외삽하여 빙결점을 결정하였다. Fig. 2-5는 tylose의 냉각곡선으로 빙결점은 -0.6°C 로 나타났으며, 우유은 -1.2°C 로 측정되었다. 또한 Fig. 2-6은 온도변화에 따른 우유의 엔탈피 변화를 대표적으로 나타낸 것이다.

그 밖의 동결시간 예측을 위해 적용할 전열물성치의 산정 결과는 Table 2-4와 같다.

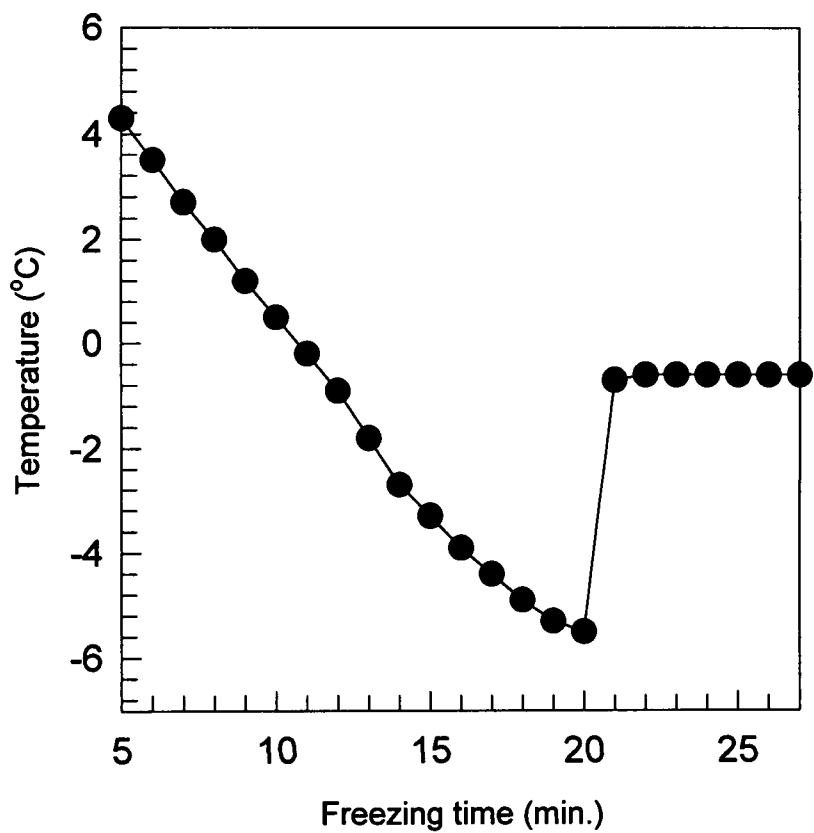


Fig. 2-5. Freezing point of tylose by Backmann method

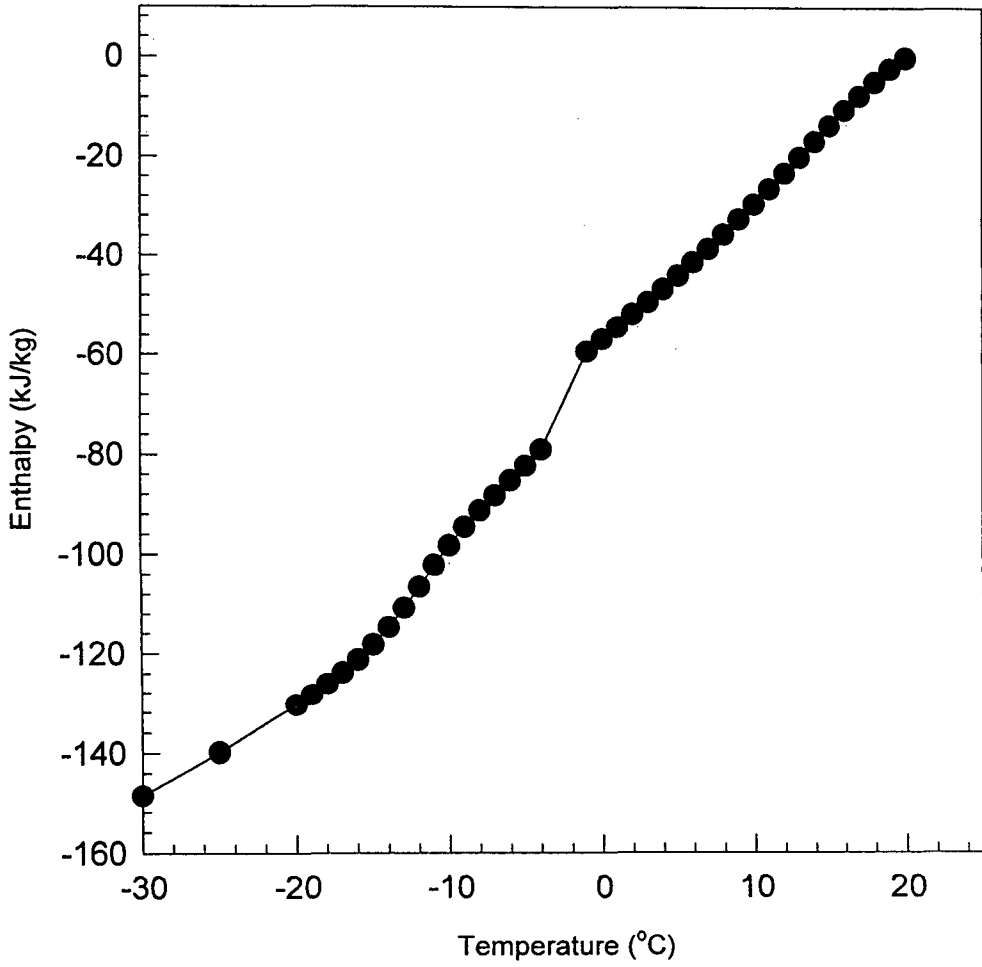


Fig. 2-6. Enthalpy of beef during cooling from 20 to -30°C.

Table 2-4. Thermo-physical data for freezing time prediction

	Tylose ⁽¹⁾		Beef		Pork	
	Above ⁽²⁾	Below ⁽³⁾	Above ⁽²⁾	Below ⁽³⁾	Above ⁽²⁾	Below ⁽³⁾
Density(kg/m ³)	1012.5	1001.5	1071.4	1051.5	1071.9	1054.3
Thermal conductivity (W/m °C)	0.42	1.67	0.45	1.43	0.43	1.52
Thermal diffusivity (m ² /hr)	4.39×10^{-4}	3.32×10^{-3}	4.43×10^{-4}	2.72×10^{-3}	4.31×10^{-4}	2.90×10^{-3}
Specific heat(J/m ³ °C) ⁽⁴⁾	3.43×10^6	1.81×10^6	3.40×10^6	1.80×10^6	3.36×10^6	1.79×10^6
Latent heat(J/m ³) ⁽⁵⁾	258.00×10^6		255.69×10^6		251.00×10^6	
Freezing point(°C)	-0.60		-1.20		-1.70	
Water content(%)	77.0		76.1		75.1	

* Tylose : 23% methylcellulose와 77% water로 된 gel상 모델 시료

⁽²⁾, ⁽³⁾: means above freezing and below freezing

⁽⁴⁾ : by Siebel(1982) and Yano(1978)

⁽⁵⁾ : by Woolrich(1966)

2. 동결 및 냉각시간 예측모델 개발

가. 동결시간 예측모델

동결시간 예측모델은 기본적으로 균일물질과 등방성물질이라는 가정 하에서, 다음과 같은 초기조건 및 경계조건을 기초로 하여 설정되어 진다.

$$\text{[I. C.]} \quad t \leq 0 \quad T = T_i \quad 0 \leq x \leq L$$

$$\text{[B. C.]} \quad t > 0 \quad -h \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_a) \quad x = L$$

$$t < 0 \quad \frac{\partial t}{\partial x} = 0 \quad x = 0$$

본 연구에서는 동결시간 예측모델을 동결시간과 관련있는 무차원변수의 집단으로 나타내기 위해 무차원 해석을 적용하였다. 먼저 일반적인 Plank방정식의 형태는 식(1)과 같다.

$$t = \frac{\Delta H}{(T_f - T_a)} \left(P \frac{D}{h} + R \frac{D^2}{k} \right) \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서 ΔH 는 초기빙결점과 동결이 종료된 시점에서의 온도 사이의 엔탈피, T_i 는 빙결점, T_a 는 동결매체온도, D 는 판상시료의 두께, h 는 표면열전달계수, k 는 동결상의 열전도도, P 와 R 은 형태인자이며, T_i 는 동결할 시료의 초기온도이다. 식(1)에서 보면 실험인자로는 D , h , $(T_f - T_a)$ 로 구성되어 있으며 초기의 과열온도인 $(T_i - T_f)$ 는 없다.

T_i 는 동결할 시료의 초기온도로써 Plank방정식을 이용한 동결시간 예측모델에서는 초기온도에 대한 인자는 $T_i = T_f$ 의 가정 때문에 무시되어 왔기 때문이다. 이러한 결과로 인하여 실험인자로 해석할 때, Plank 방정식에 의해 예측한 시간은 상당한 차이가 있음을 보여 주었다. 한편, Plank방정식은 식(2)와 같은 무차원수의 형태로 나타낼 수 있다.

$$F_o = \left[\frac{P}{S_{te} \cdot B_i} \right] + \left[\frac{R}{S_{te}} \right] \text{-----} (2)$$

여기서 Fourier Number, $F_o = \frac{\alpha t}{D^2}$ ----- (3)

Stefan Number, $S_{te} = C_s \frac{(T_f - T_a)}{\Delta H}$ ----- (4)

Biot Number, $B_i = \frac{hD}{k}$ ----- (5)

그리고 초기 과열은 식(6)과 같은 무차원수에 의해 Plank Number로 정의하였다.

$$P_k = C_u \frac{(T_i - T_f)}{\Delta H} \text{-----} (6)$$

따라서 무차원수는 일반적으로 다음 식으로 접근될 수 있다.

$$F_o = f(B_i, P_k, S_{te}) \text{-----} (7)$$

여기서 무차원수의 집단은 T_i, T_a, h, D 의 실험조건으로 구성되며, 이와 같은 실험인자에 의하여 동결시간을 예측할 수 있는 간편한 모델을 모색하기 위하여 동결시간의 증가요소인 시료의 초기온도(X_1), 시료의 두께(X_2)와 동결시간의 감소요소인 시료의 초기빙결점에서 동결매체 온도사이의 차의 역수(X_3) 및 표면열전달계수의 역수(X_4)를 독립변수로 하고 동결시간(Y)을 종속변수로 설정하여 Table 2-5의 실험적 데이터를 이용하여 통계 소프트웨어인 SAS(statistical analysis system, version 6.11)을 사용하여 다중회귀 분석을 실시하였다. 다중회귀 분석에서 독립변수는 변수선택법중 R^2 선택법을 이용하여 적정 독립변수를 선정하였다. 그 결과 식(8) 및 (9)와같은 방정식을 얻었다.

$$Y_{lylose} = 3.45X_1 + 7642.84X_2 + 4642.67X_3 + 2946.89X_4 - 431.33 \text{-----} (8)$$

$$(R^2 = 0.9568)$$

Table 2-5. Experimental test conditions and results of tylose(T), pork(P) and beef(B)

Run (#)	Int. temp. (°C)	Medium temp. (°C)	Surface heat transfer coefficient (W/m²°C)	Thick. (m) Weight(g)	Dimensionless values				Experimental freezing time (min)
					F_o	B_i	P_k	S_{te}	
T-1	15.1	-29.9	20.57	0.013	17.475	0.160	0.157	0.154	60.2
T-2	18.3	-25.0	20.57	0.028	10.356	0.345	0.183	0.125	171.8
T-3	12.9	-30.1	20.57	0.013	16.878	0.160	0.138	0.159	57.6
T-4	13.7	-30.1	20.57	0.048	5.044	0.591	0.145	0.158	239.4
T-5	29.6	-30.4	20.57	0.012	21.898	0.148	0.264	0.137	71.3
T-6	30.2	-29.3	16.11	0.047	7.871	0.453	0.267	0.131	396.4
T-7	13.5	-32.4	16.11	0.029	9.321	0.280	0.143	0.170	158.1
T-8	26.3	-29.3	16.11	0.011	30.247	0.106	0.242	0.136	80.6
T-9	29.6	-30.1	16.11	0.045	7.947	0.434	0.264	0.136	365.0
T10	16.8	-30.9	16.11	0.012	23.717	0.116	0.171	0.157	70.1
T11	14.2	-29.4	13.07	0.048	7.822	0.376	0.149	0.153	369.5
T12	14.4	-25.7	13.07	0.011	36.645	0.086	0.151	0.133	90.8
T13	30.2	-30.3	13.07	0.010	41.164	0.078	0.267	0.136	93.6
T14	4.5	-30.0	13.07	0.048	6.710	0.376	0.057	0.173	321.2
T15	4.4	-30.1	13.07	0.011	27.304	0.086	0.056	0.174	68.6
T16	3.8	-30.6	10.59	0.011	32.711	0.070	0.050	0.178	82.9
T17	18.0	-25.6	10.59	0.044	12.318	0.279	0.181	0.128	501.1
T18	20.9	-34.9	10.59	0.027	15.232	0.171	0.203	0.171	232.5
T19	17.4	-20.1	20.57	0.030	11.833	0.370	0.176	0.100	226.5
T20	17.3	-25.0	20.57	0.027	10.592	0.333	0.175	0.126	161.8
T21	17.3	-24.7	20.57	0.027	10.713	0.332	0.175	0.124	163.4
T22	17.4	-25.2	20.57	0.027	10.525	0.333	0.176	0.127	160.6
T23	17.9	-25.1	20.57	0.028	10.271	0.345	0.180	0.126	170.6

Table 2-5 (continued)

B-1	9.0	-29.6	20.57	0.020/26.7	8.680	0.316	0.108	0.160	94.2
B-2	4.8	-31.8	20.57	0.019/39.3	7.987	0.301	0.067	0.180	78.7
B-3	7.2	-33.1	20.57	0.022/45.7	6.951	0.348	0.091	0.183	90.3
B-4	3.7	-32.4	20.57	0.018/31.4	6.728	0.348	0.055	0.186	89.6
B-5	3.8	-30.8	20.57	0.022/42.6	7.082	0.348	0.056	0.176	94.8
B-6	1.8	-30.6	20.57	0.022/34.6	6.905	0.348	0.035	0.179	94.7
B-7	2.1	-32.5	20.57	0.018/21.5	7.875	0.285	0.038	0.190	71.5
B-8	15.3	-26.2	20.57	0.030/ -	6.730	0.432	0.200	0.160	182.1
B-9	15.5	-30.2	20.57	0.034/61.6	5.696	0.538	0.166	0.153	183.1
B10	10.8	-28.9	20.57	0.032/ -	5.912	0.506	0.125	0.153	166.3
B11	15.7	-28.5	20.57	0.028/39.7	7.189	0.443	0.168	0.143	157.2
B12	20.0	-30.0	20.57	0.029/75.0	6.974	0.459	0.202	0.145	167.3
B13	21.6	-26.4	20.57	0.028/49.3	8.267	0.443	0.214	0.125	188.3
B14	21.8	-28.5	20.57	0.029/59.4	7.464	0.459	0.215	0.135	182.0
B15	20.7	-33.7	16.11	0.029/59.3	7.900	0.359	0.207	0.163	188.1
B16	24.7	-35.4	16.11	0.057/74.2	4.294	0.706	0.236	0.165	407.5
B17	25.5	-36.4	16.11	0.084/95.0	2.897	0.946	0.288	0.201	619.2
B18	20.7	-37.3	16.11	0.055/96.3	4.048	0.682	0.207	0.181	343.7
B19	24.6	-38.0	16.11	0.045/130.2	4.959	0.558	0.235	0.178	290.5
B20	20.4	-32.1	16.11	0.029/59.2	8.236	0.359	0.205	0.155	196.5
B21	19.3	-32.0	13.07	0.028/54.9	10.251	0.282	0.196	0.156	225.7
B22	19.5	-33.8	13.07	0.029/65.5	9.446	0.292	0.198	0.165	222.5
B23	17.2	-34.5	13.07	0.030/96.9	8.733	0.302	0.180	0.172	216.0

Table 2-5 (continued)

P-1	15.5	-39.6	20.57	0.030/ -	5.108	0.464	0.171	0.201	119.5
P-2	19.7	-37.4	20.57	0.030/ -	5.666	0.464	0.204	0.182	138.2
P-3	16.0	-35.5	20.57	0.030/ -	5.688	0.464	0.175	0.178	135.6
P-4	13.8	-40.0	20.57	0.030/ -	4.974	0.464	0.157	0.205	114.2
P-5	14.0	-39.0	20.57	0.030/ -	5.082	0.464	0.158	0.201	117.9
P-6	23.5	-42.7	20.57	0.030/ -	4.597	0.464	0.280	0.243	130.4
P-7	18.7	-38.0	20.57	0.030/ -	5.518	0.464	0.197	0.186	133.2
P-8	12.5	-41.1	20.57	0.030/ -	4.746	0.464	0.146	0.215	108.2
P-9	16.5	-39.5	20.57	0.030/ -	5.185	0.464	0.179	0.198	122.2
P10	17.0	-33.7	20.57	0.030/ -	6.045	0.464	0.183	0.167	146.1
P11	20.0	-35.0	20.57	0.030/ -	6.044	0.464	0.206	0.169	149.0
P12	21.0	-40.5	20.57	0.030/ -	5.350	0.464	0.214	0.195	130.7
P13	11.0	-35.9	20.57	0.030/ -	5.276	0.464	0.132	0.190	122.2
P14	14.0	-35.5	20.57	0.015/ -	10.562	0.232	0.158	0.182	62.0
P15	19.5	-39.5	20.57	0.015/ -	10.241	0.232	0.203	0.193	62.1
P16	22.0	-40.0	20.57	0.015/ -	10.428	0.232	0.221	0.191	64.6
P17	16.9	-33.7	20.57	0.015/ -	11.514	0.232	0.182	0.167	69.3
P18	21.5	-38.6	20.57	0.015/ -	10.712	0.232	0.218	0.184	66.3
P19	23.1	-35.0	20.57	0.015/ -	11.946	0.232	0.229	0.164	75.6
P20	11.1	-42.5	20.57	0.015/ -	8.559	0.232	0.133	0.226	48.5
P21	15.5	-41.0	20.57	0.015/ -	7.133	0.232	0.021	0.251	45.1
P22	21.0	-41.5	20.57	0.015/ -	9.965	0.232	0.214	0.200	60.9
P23	22.5	-42.0	20.57	0.015/ -	10.032	0.232	0.225	0.200	62.2
P24	19.7	-38.5	20.57	0.015/ -	10.512	0.232	0.204	0.187	64.0
P25	18.5	-35.5	20.57	0.015/ -	11.177	0.232	0.195	0.174	67.8

$$Y_{beef} = 0.68X_1 + 7568.98X_2 + 2430.78X_3 + 3293.26X_4 - 299.00 \text{-----} \quad (9)$$

$$(R^2 = 0.9897)$$

$$Y_{pork} = 1.92X_1 + 4593.92X_2 + 3447.63X_4 - 136.67 \text{-----} \quad (10)$$

$$(R^2 = 0.9903)$$

나. 유한차분법에 의한 냉각특성 예측

유한차분법은 크게 explicit method와 implicit method 두 가지로 나뉘어진 다. 전자는 현재의 값을 계산하기 위해 기지의 값만을 이용하는 알고리즘을 사 용하고, 후자는 현재의 값을 계산하기 위해 기지의 값 뿐만아니라 미지의 값에 의해 영향을 받는 알고리즘으로서 하나의 연립방정식을 구성하게 되어 이에 대 한 풀이가 요구되는 방법이다. 또한 implicit method의 대표적인 방법으로는 Crank-Nicolson scheme과 fully implicit scheme이 있다.

Explicit scheme은 유한차분법 중에서 가장 간단한 방법이긴 하지만 해의 안정 화 조건에 의해 위치 증분을 감소시킴에 따라 시간 증분은 제곱근의 형태로 더 작게하지 않으면 안되는 단점이 있다. 반면에 Crank-Nicolson scheme은 매우 정확한 방법으로 알려져 있으나 시간 증분이 적절하지 않으면 즉, 안정조건을 만족하지 않으면 수치해가 진동을 보일 우려가 있다. Fully implicit scheme은 알고리즘의 단순성과 수치해의 안정성 측면에서 만족스러운 방법이지만 시간 증분이 작은 경우에 있어서의 수치해는 Crank-Nicolson method 만큼 정확하 지 못한 단점이 있다. 본 연구에서는 대표적으로 sphere형 식품에 있어 냉각과 정 중의 시간에 따른 내부품온을 예측하기 위하여 유한차분법을 이용한 explicit 와 Crank-Nicolson의 implicit method에 대해 연구한 결과를 소개하고 이들의 정도를 검토하였다.

먼저, 청과물의 품온예측을 위해 Chapman등은 Fourier냉각법칙을 이용하여 유도한 열전달 해석 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad \text{----- (11)}$$

여기서, α : 열확산율 (m²/hr), T : 시료의 품온(℃)

○ 초기 경계조건은

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, t) = 0$$

표면온도가 일정한 경우,

$$T(a, t) = T_f$$

표면이 대류전열일 경우,

$$-k \frac{\partial T}{\partial r}(a, t) = H_c(T(a, t) - T_f) \quad \text{----- (12)}$$

○ 초기조건 : $T(r, 0) = T_0$

1) Analytical solution

Apaci등의 해석해를 정리하면 다음과 같다.

○ constant surface temperature $T(a, t) = T_f$

$$\frac{T(r, t) - T_f}{T_0 - T_f} = \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{\alpha^2}\right) \sin\left(\frac{n \pi r}{a}\right) \quad \text{----- (13)}$$

○ convection boundary

$$\frac{T(r, t) - T_f}{T_0 - T_f} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin M_n - M_n \cos M_n}{M_n - \sin M_n \cos M_n} \exp\left(-\frac{M_n^2 a t}{\alpha^2}\right) \frac{\sin\left(M_n \frac{r}{a}\right)}{M_n \frac{r}{a}} \quad \text{----- (14)}$$

$$\frac{M_n}{\tan M_n} = 1 - \frac{h_c a}{k}$$

중심점 (r=0)에서는

$$\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin M_n - M_n \cos M_n}{M_n - \sin M_n \cos M_n} \exp\left(-\frac{M_n^2 kt}{c_p \rho a^2}\right) \text{-----(15)}$$

2) Numerical solution

Keum은 청과물의 내부품온을 예측하기 위해 유한차분법을 이용한 explicit 와 Crank- Nicolson의 implicit method를 소개하고 이들의 정도를 검증하였다. 이들 수치해를 정리하면 다음과 같다.

가) Explicit method

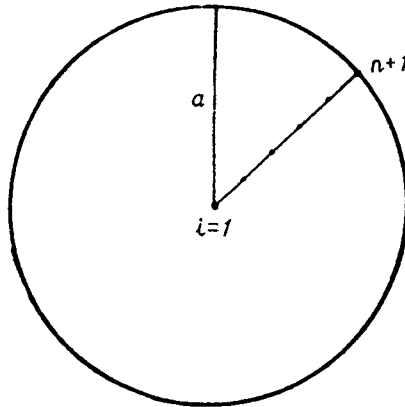


Fig. 2-7. Grids for single particle of fruits.

$$r_i = (i-1) \Delta r, i = 1, 2, 3, \dots, n+1,$$

여기서 $\Delta r = \text{distance step size} (= a/n)$

$$t_j = (j-1) \Delta t, j = 1, 2, 3, \dots$$

여기서 $\Delta t = \text{time step size}$

$$T(r_i, t_j) = T_{i,j}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{i,j} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} \text{-----(16)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{i,j} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} \text{-----(17)}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \Big|_{i,j} = \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{2\Delta r^2} \text{-----(18)}$$

(16), (17), (18)식을 (11)식에 대입하면

$$\frac{1}{a} \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} = \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{\Delta r^2} + \frac{2}{(i-1)\Delta r} \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} \text{-----(19)}$$

(19)식을 $T_{i,j+1}$ 에 대해 정리하면

$$T_{i,j+1} = \frac{a\Delta t}{\Delta r^2} \left[\left(1 - \frac{1}{i-1}\right) T_{i-1,j} + \left(\frac{\Delta r^2}{a\Delta t} - 2\right) T_{i,j} + \left(1 + \frac{1}{i-1}\right) T_{i+1,j} \right] \text{-----(20)}$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

중심점 ($i=1$)에서 (11)식을 다음 (21)식으로 나타낼 수 있으며,

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = 3 \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \text{-----(21)}$$

경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

그리고 점 $i=1$ 에 대해 차분식을 적용하고 가상점 $i=0$ 로 하여 (21)식에 대입하면,

$$T_{1,j+1} = T_{1,j} + \frac{6\Delta t \alpha}{\Delta r^2} (T_{2,j} - T_{1,j}) \text{-----} (22)$$

한편, 표면 ($r=a, i=n+1$)에서는 (12)식에 차분식을 적용하여 정리하면

$$T_{n+1,j+1} = \frac{1}{1 + \frac{h_c \Delta r}{\kappa}} \left(T_{n,j+1} + \frac{h_c \Delta r}{\kappa} T_j \right) \text{-----} (23)$$

나) Crank-Nicolson Implicit method

Fig. 2-8의 점 $(i, j+1/2)$ 에 대해 차분식을 적용하면

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{i,j+\frac{1}{2}} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta t} \text{-----} (24)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{i,j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} + \frac{T_{i+1,j+1} - T_{i-1,j+1}}{2\Delta r} \right) \text{-----} (25)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \Big|_{i,j+\frac{1}{2}} =$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{\Delta r^2} + \frac{T_{i-1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1}}{\Delta r^2} \right) \text{-----} (26)$$

(24), (25) 및 (26)식을 (11)식에 대입하여 정리하면

$$\frac{1}{2} \mu \left[1 + \frac{1}{i-1}\right] T_{i-1,j+1} - [1 + \mu] T_{i,j+1} + \frac{1}{2} \mu \left[1 + \frac{1}{i-1}\right] T_{i+1,j+1} =$$

$$-\frac{1}{2\mu} \left[1 - \frac{1}{i-1}\right] T_{i-1,j} - [1 - \mu] T_{i,j} - \frac{1}{2} \mu \left[1 + \frac{1}{i-1}\right] T_{i+1,j} \text{-----(27)}$$

$$i = 2, 3, 4, \dots, n$$

여기서 $\mu = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta r^2}$ 로 두면 중심점 (i=1)에서 차분식을 적용하여 (14)식에

대입하면,

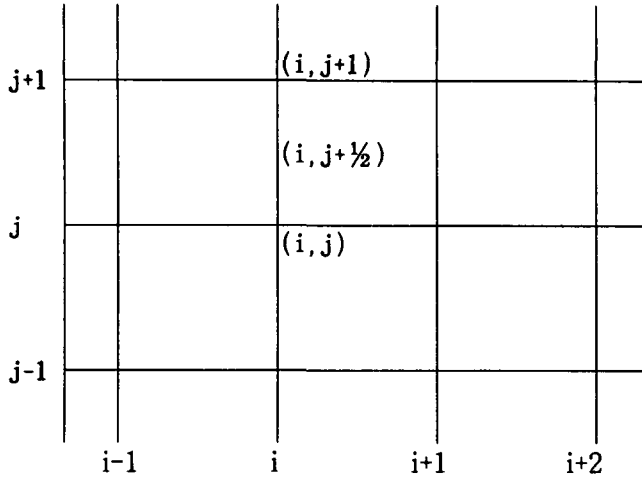


Fig. 2-8. Grids for implicit method

$$(1 + 3\mu) T_{i,j+1} - 3\mu T_{2,j+1} = (1 - 3\mu) T_{i,j} + 3\mu T_{2,j} \text{----- (28)}$$

그리고, 표면에서는

$$-\left[\frac{k}{\Delta r} + h_c\right] T_{np,j+1} + \frac{k}{\Delta r} T_{np-1,j+1} = -h_c T_f \text{----- (29)}$$

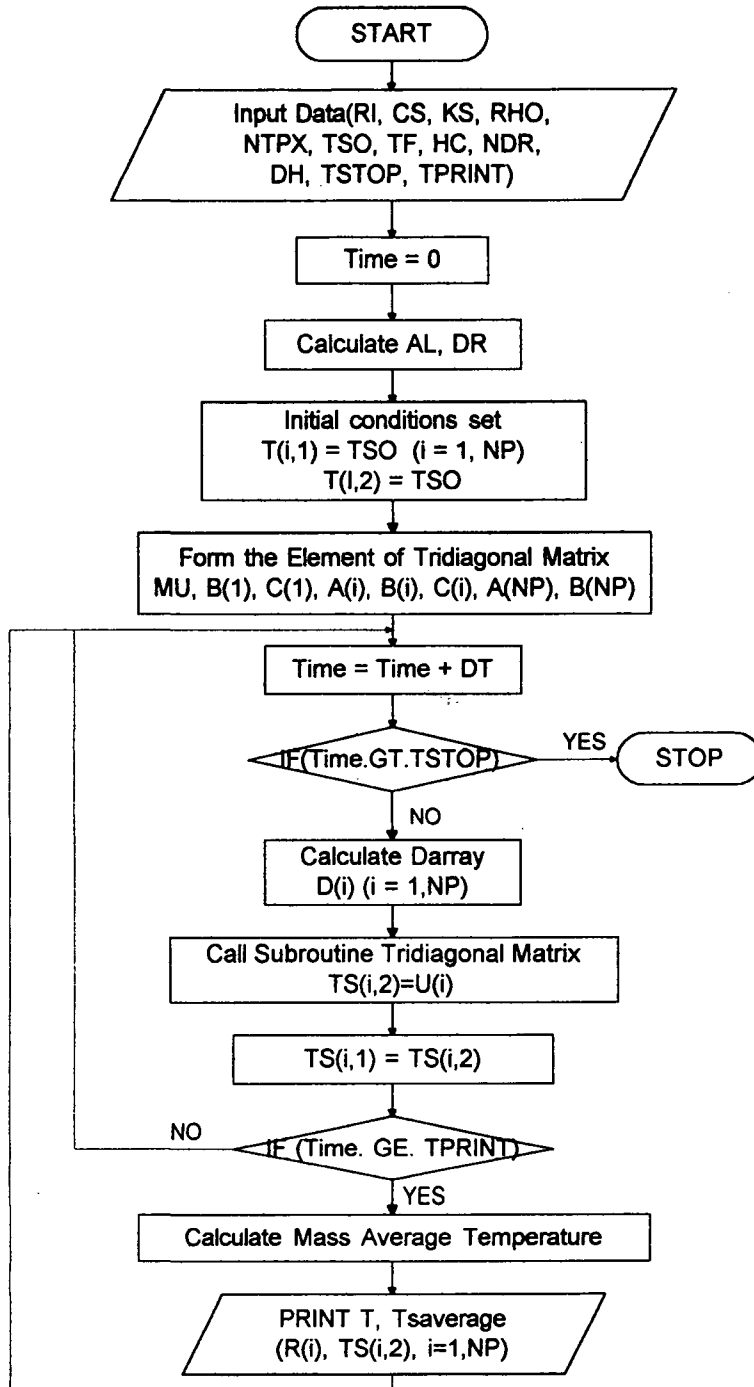


Fig. 2-9. Flow diagram for implicit finite difference method

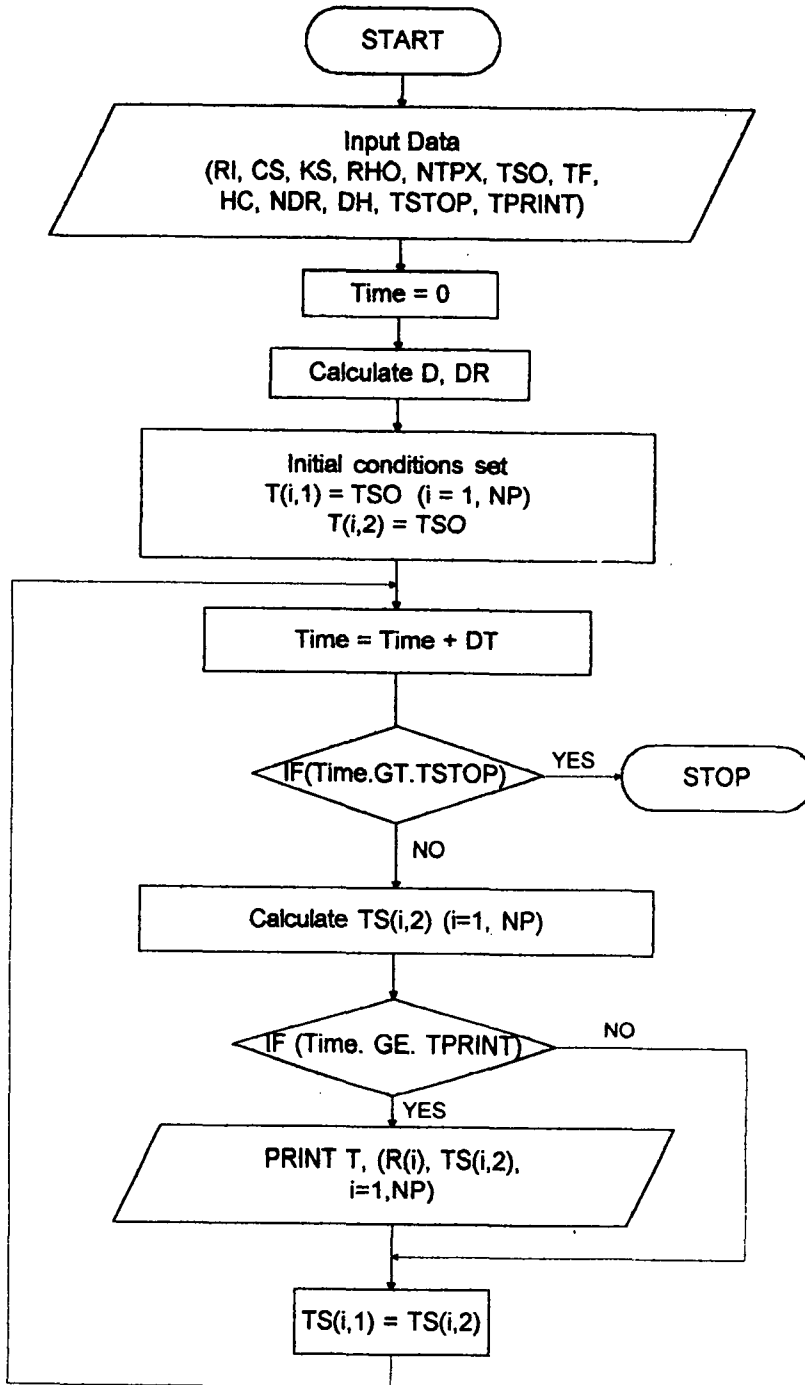


Fig. 2-10. Flow diagram for explicit finite difference method

3. 예측모델의 정확도 검토

1) 동결예측 모델의 정확도 검토

본 실험에서 측정한 우육의 동결시간과 전열 물성치를 각 모델에 적용시켜 산출 비교한 결과를 Table 2-6에 나타내었다. Table 2-6에서 보는바와 같이 본 실험에 사용한 시료는 Cleland & Earle와 Hung & Thompson의 모델에서 평균절대온도차가 8~10%정도로 나타났으나, Plank 모델에 있어서는 실험치보다 낮게 예측되었는 바, 이는 Plank 모델은 동결시간 예측에서 현열을 포함하지 않은 상태에서 계산되기 때문이며, Nagaoka 모델은 빙결점 상하에서 현열을 나타내는 인자를 포함하고 있으나 잠열이 일정한 온도에서 모두 제거된다고 가정하고 있기 때문에 실험치보다 비교적 높게 예측되었다. 그리고 Pham의 모델은 여러 가지 경험적 방법에 의한 수치 적용에 따라 20%이상의 오차가 발생한 것으로 나타났다. 한편, 본 연구에서 제안한 식(9)는 Fig. 2-11에서 보는 바와같이 기존의 모델에 비하여 측정치와 예측치가 비교적 유사한 것으로 나타났으며, 아울러 Table 2-6에서 보는 바와같이 평균절대오차도 10% 수준으로 이러한 수준의 오차는 기존의 냉각시간 예측 모델에서 제안한 바와같이 공학적 최소오차인 $\pm 10\%$ 범위로서 설정 모델은 비교적 정확함과 아울러 기존의 모델에 비하여 매우 간편함을 보여 주었다.

2) 품온 예측모델의 정확도 검토

설정된 예측모델의 정확도를 증명할 수 있는 가장 정확한 방법은 정확한 실험 데이터와 비교하는 것이라고 일반적으로 소개되고 있으나, 지금까지는 냉수냉각에 대한 자료가 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유자를 대상으로 구형시료의 냉각예측모델을 Fig. 2-12와 같이 실제 실험한 데이터와 비

Table 2-6. Comparison of various freezing time prediction methods

Run (#)	Int. temp. (°C)	Medium temp. (°C)	Surface heat transfer coefficient (W/m²°C)	Thick. (m) Weight(g)	Exp. freezing time (min.)	Predicted freezing time (min.)					
						Plank	Nagaoka	Cleland & Earle	Hung & Thompson	Pham	Eq. (9)
B-1	4.8	-31.8	20.57	0.019/39.3	71.4	72.5	90.3	85.8	78.7	99.5	73.9
B-2	3.7	-32.4	20.57	0.018/31.4	70.5	66.7	81.3	78.2	71.7	90.7	63.5
B-3	2.1	-32.5	20.57	0.018/21.5	69.5	66.5	78.6	77.1	70.9	89.3	62.1
B-4	21.6	-26.4	20.57	0.028/49.3	172.0	134.1	223.7	176.3	188.3	202.8	176.4
B-5	20.7	-33.7	16.11	0.029/59.3	162.5	134.9	221.8	177.7	188.1	202.6	186.7
B-6	24.7	-35.4	16.11	0.057/74.2	346.4	271.9	476.8	374.7	407.5	415.6	396.3
B-7	20.7	-37.3	16.11	0.055/96.3	302.8	247.3	406.6	333.4	343.7	371.3	373.4
B-8	24.6	-38.0	16.11	0.045/80.2	231.5	193.2	338.3	265.3	290.5	295.3	298.7
B-9	20.4	-32.1	16.11	0.029/59.2	189.0	141.9	232.1	186.1	196.5	212.9	191.8
B-10	19.3	-32.0	13.07	0.028/54.9	208.0	166.4	267.3	215.8	225.7	248.4	218.9
B-11	19.5	-33.8	13.07	0.029/65.5	213.5	163.2	263.0	212.5	222.5	243.7	220.7
Freezing time difference range (%)						+1.54	+46.13	+19.75	+25.49	+39.36	+10.72
						to	to	to	to	to	to
						-24.92	+13.09	-1.53	+1.70	+12.64	-29.02
Average difference (%)						15.92	28.54	8.37	10.23	23.22	10.77

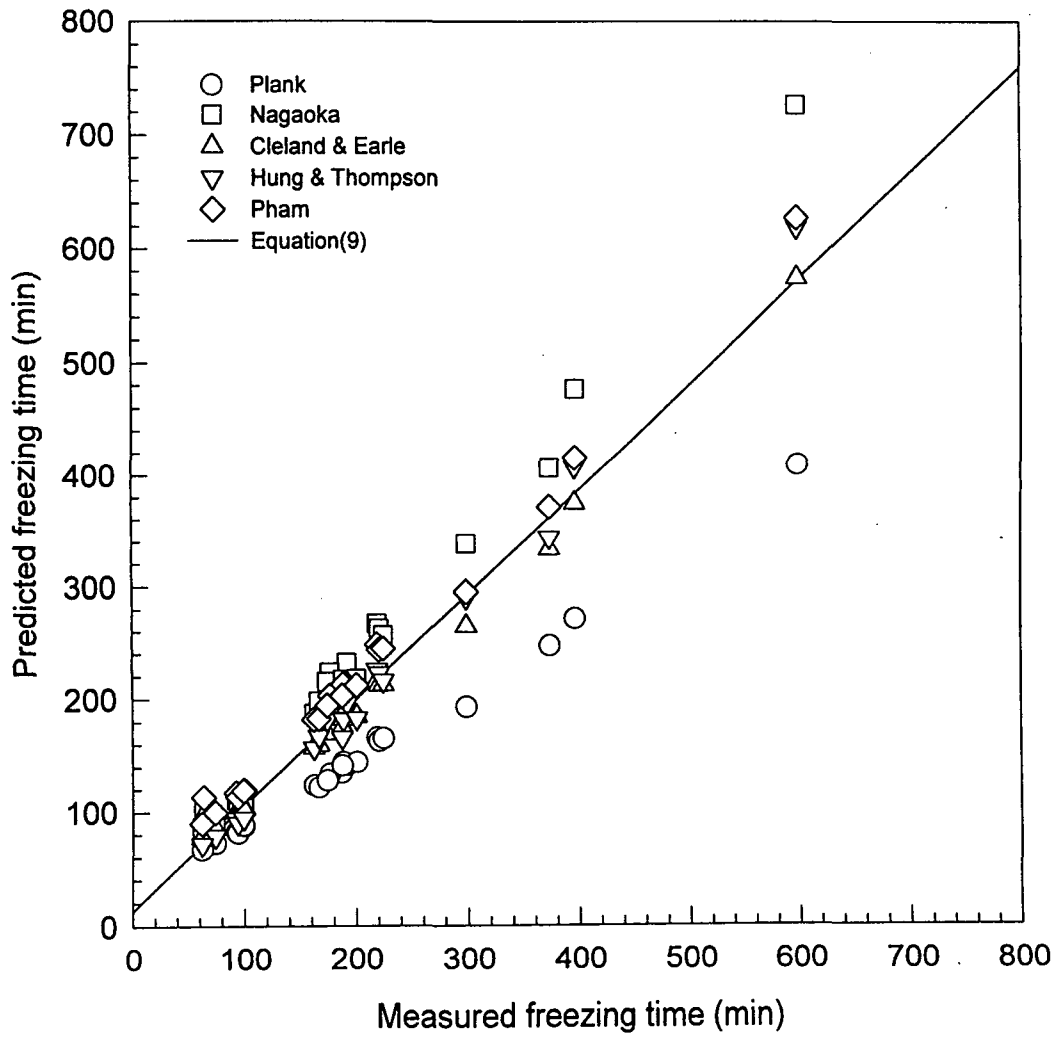


Fig. 2-11. A plot of predicted versus measured freezing times of beef

교 검토하였다. Fig. 2-12에서 보는 바와같이 유자 표면에 있어서의 온도차는 30분 경과시, 계산치는 6.26℃, 실제 측정치는 6.30℃로써 약 0.6%, 1시간 경과 후는 각각 4.04℃, 3.9℃로 약 3.6%의 오차를 보이므로써 상당히 정확도가 높음을 보여 주었다. 그리고 표면에서 1/5R 떨어진 지점에서의 1시간 후의 계산치는 4.53℃, 측정치는 4.80℃로써 약 5.6%를 보여 주었고 중심에서는 각각 5.31℃, 5.80℃로 8.4%의 오차를 보이므로써 표면에서 중심으로 갈수록 오차의 범위는 증가함을 알 수 있었다. 이는 예측 모델 개발시 동일 시료에서의 열물성치는 온도 변화에 관계없이 일정하며 또한, 시료 내부의 열전달은 일정한 열전달계수에 의해 전도되는 것으로 가정을 하고 있기 때문이며, 그 외에도 측정오차 등에 의한 것으로 여겨진다. 그러나 이러한 수준의 오차는 기존의 냉각시간 예측 모델을 제안한 Pham (1986), Cleland & Earle등(1982)이 보고한 공학적 최소오차인 $\pm 10\%$ 범위에 훨씬 못미치는 것으로 설정 모델은 매우 정확함을 보여 주었다. 한편, Table 2-7은 본 예측 모델을 이용하여 유자의 크기에 따른 시료 내부의 부위별 계산치와 실제 측정한 온도와의 오차를 나타낸 것이다. 따라서 이와같은 실험결과로 보아 예냉 시 1℃온도를 내리는 데 소요되는 시간은 냉각매체온도, 냉각방법 및 처리조건에 따라 영향을 받으므로 시료의 초기온도 및 두께, 냉수 온도, 표면열전달계수 등의 개선으로 비용 절감을 가져올 수 있을 것으로 사료된다.

4. 기존 모델의 정도 비교

본 연구에서는 Tylose와 lean beef의 2종류 시료로 측정한 동결시간 실험 데이터와 설정모델의 정도를 고찰하기 위하여 기존의 동결시간 예측모델과 비교 검토하였다. 먼저, Table 2-8에 나타낸 기존의 동결시간 예측에 사용한 실험 데이터 중 Hung과 Thompson, Cleland와 Earle, De Michelis와 Calvelo가 제안한 평판 형태의 시료 109개 데이터를 이용하여 각 모델에 적용한 결과를 Table

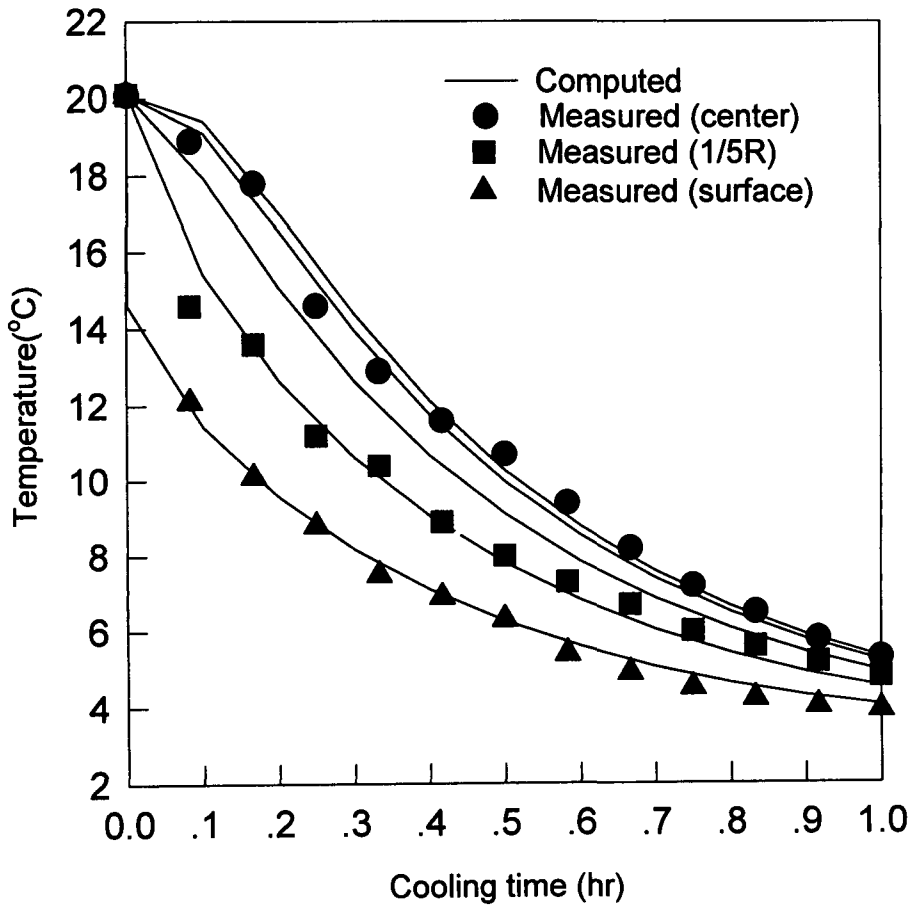


Fig. 2-12. Comparison of measured and computed temperature profile for layer of citron in hydrocooling of 3°C.

Table 2-7. Difference between computed and measured temperature for hydrocooled citrons

Size		T _i (°C)	T _c (°C)	t _c (min)	Bi	Computed			Mea- sured T	Differ- ence (%)
W(g)	D(cm)					R(I)	T	T _{av}		
115.5	6.10	20.2	3.1	60	1.89	0.0000	5.31	4.50	4.70	+11.49
±	±					0.0075	5.21		-	
0.5	0.05					0.0150	4.94		-	
						0.0225	4.53		-	
						0.0300	4.04		3.70	+8.42
95.5	5.50	24.7	4.0	80	1.73	0.0000	4.83	4.55	4.90	-1.45
±	±					0.0069	4.80		-	
0.5	0.05					0.0137	4.70		-	
						0.0206	4.56		-	
						0.0275	4.39		4.50	-2.51
124.3	7.00	24.5	4.0	80	2.21	0.0000	6.34	5.45	6.10	+3.79
±	±					0.0088	6.24		-	
0.5	0.05					0.0175	5.93		-	
						0.0263	5.48		-	
						0.0350	4.96		5.00	-0.81
130.5	7.50	24.2	4.0	80	2.36	0.0000	6.96	5.80	7.00	-0.57
±	±					0.0094	6.82		-	
0.5	0.05					0.0188	6.42		-	
						0.0281	5.84		-	
						0.0375	5.15		5.80	-12.62
136.3	7.90	24.3	4.0	80	2.49	0.0000	7.54	6.12	7.30	+3.18
±	±					0.0099	7.37		-	
0.5	0.05					0.0198	6.88		-	
						0.0296	6.16		6.10	+0.97
						0.0395	5.33		-	
139.0	8.00	24.5	4.0	80	2.52	0.0000	7.72	6.22	7.60	+1.55
±	±					0.0100	7.54		-	
0.5	0.05					0.0200	7.03		-	
						0.0300	6.27		6.50	-3.67
						0.0400	5.39		-	

W : Individual weight (g), D : Diameter (cm), T_i : Initial temperature (°C)
T_c : Cooling water temperature (°C), t_c : Cooling time (min)
Bi : Biot number, T : Temperature at R(l) (°C), T_{av} : Average temperature (°C)

2-9에 나타내었다. Table 2-9에서 보는 바와같이 Hung과 Thompson의 59개 데이터를 살펴보면 Nagaoka와 Pham의 모델에서 7.04%, 9.04%의 평균오차를 보이며, Cleland와 Earle의 45개 데이터는 Pham의 모델에서 3.91%의 평균오차와 -7.01%~13.49%의 오차범위로 나타났다. 이와같이 Hung과 Thompson, Cleland와 Earle의 데이터가 Nagaoka 및 Pham의 모델에서 비교적 잘 적용되는 것은 시료의 유사성 때문인 것으로 판단된다. 또한, Table 2-10에서 각 시료별로 기존 모델과의 정도를 고찰한 결과, lean beef는 Pham, Nagaoka 및 Cleland와 Earle의 모델에서, ground beef는 Nagaok모델에서, 그리고 mashed potato, 잉어 및 Tylose는 Nagaoka와 Pham의 모델에서 잘 접근함을 볼 수 있었다.

5. 예측모델에 영향을 미치는 인자 검토(Fig. 2-13, 2-14, 2-15, 2-16)

Plank식에서 이미 알려져 있는 바와 같이 동결시간에 직접적으로 영향을 미치는 인자는 주로 Table 2-11과 같다. 그리고 식품을 2차냉매(냉공기와 액체) 중에서 냉각 또는 동결시킬 때 그 속도에 영향을 주는 요소는 다음과 같이 여러 가지가 있다.

Table 2-11. Factors effecting freezing time prediction

-
- A. Thermal properties of material
 - B. Size of the object
 - C. Initial temperature of the material
 - D. The freezing medium temperature
 - E. The surface resistance to heat transfer as defined by the surface heat transfer coefficient
 - F. The geometric configuration of the object
 - G. The final temperature at the thermodynamic center at the completion of the phase change process
-

Table 2-8. Summary of previous testing data used to freezing time prediction.

Investigators	Materials	Shape	Final center temp. (°C)	No. of runs	Comments
A.C. Cleland & R.L. Earle (1977)	Tylose	Slab	-10	43	Plate freezer
	Lean beef	Slab	-10	6	
	Potato	Slab	-10	6	
A.C. Cleland & R.L. Earle (1979)	Tylose	Cylinder	-10	30	Immersion freezer
		Sphere	-10	30	Air blast freezer
		Brick	-10	72	
Hung & Thompson (1983)	Tylose	Slab	-18	23	Air blast freezer
	Lean beef	Slab	-18	9	
	Potato	Slab	-18	9	
	Ground beef	Slab	-18	9	
	Carp	Slab	-18	9	
De Michelis & Calvelo (1983)	Lean beef	Slab	-18	5	Plate freezer
		Cylinder	-18	4	
		Rod	-18	3	
		Brick	-18	17	
Hayakawa et al. (1983)	Lean beef	Rod	-15	6	Air blast freezer
	Lean beef	Cylinder	-15	6	
Succar & Hayakawa (1984)	Tylose	Slab	Various	9	Air blast freezer
D.J. Cleland (1985)e	Tylose	Irregular	-10	55	Plate freezer
	Lean beef	Irregular	-10	4	

Table 2-9. Comparison of individual datasets for predicting freezing time by various models.

Model		No. of data	Average difference	Difference range(%)
Hung & Thompson (1983)	(1)	59	37.80	-53.47 ~ -13.60
	(2)		7.04	-16.09 ~ +15.78
	(3)		14.24	-29.04 ~ + 7.61
	(5)		9.04	-26.20 ~ +23.89
Cleland & Earle (1977)	(1)	45	29.59	-40.18 ~ -19.31
	(2)		16.69	-28.72 ~ +33.61
	(4)		12.40	-18.04 ~ +32.34
	(5)		3.91	- 7.01 ~ +13.49
De Michelis & Calvelo (1983)	(1)	5	36.66	-41.54 ~ -32.92
	(2)		7.87	- 5.54 ~ +21.52
	(3)		3.43	- 1.28 ~ + 5.71
	(4)		19.10	-31.51 ~ + 2.02
	(5)		4.88	- 6.79 ~ + 8.43

- (1) Plank model
- (2) Nagaoka model
- (3) Cleland & Earle model
- (4) Hung & Thompson
- (5) Pham model

Table 2-10. Accuracy of freezing time prediction by different materials

	Model	No. of data	Average difference	Difference range(%)
Lean beef	(1)	20	35.22	-50.68 ~ -19.31
	(2)		10.96	-12.46 ~ +30.61
	(3)		10.03	-23.12 ~ + 5.71
	(4)		15.47	-31.51 ~ +25.04
	(5)		5.58	-15.65 ~ +15.58
Ground beef	(1)	9	36.54	-53.47 ~ -13.60
	(2)		7.27	- 1.99 ~ +15.78
	(3)		13.57	-29.04 ~ + 7.61
	(5)		14.03	-26.20 ~ +23.89
Mashed potato	(1)	9	37.75	-48.18 ~ -26.16
	(2)		7.33	-13.69 ~ +13.71
	(3)		15.20	-22.73 ~ - 7.53
	(5)		5.63	-12.42 ~ + 9.22
Carp	(1)	9	35.81	-49.23 ~ -17.96
	(2)		6.98	- 1.60 ~ +12.09
	(3)		13.02	-22.73 ~ - 0.87
	(5)		9.83	-12.42 ~ +19.44
Tylose	(1)	62	34.53	-52.39 ~ -19.97
	(2)		10.99	-28.72 ~ +33.61
	(3)		12.75	-25.49 ~ - 3.78
	(4)		12.97	-18.04 ~ +32.34
	(5)		5.82	-15.17 ~ +17.12

- (1) Plank model
- (2) Nagaoka model
- (3) Cleland & Earle model
- (4) Hung & Thompson
- (5) Pham model

따라서, 동결시간 예측에 직접적으로 영향을 미치는 인자인 시료의 크기, 동결 매체온도, 표면열전달계수, 시료의 초기온도, 시료의 열물성치(수분함량, 비열, 밀도, 열전도도 등)에 대한 영향을 상호 검토 비교한 결과, 동결시간은 거의 시료의 두께에 비례하므로 두께가 클수록 열량을 감소시키는 시간이 길어진다는 것을 알 수 있으며, 동결시간과 시료 두께사이의 관계는 표면열전달계수의 크기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있어 동일한 두께의 시료일지라도 포장에 따른 열전달계수에 의해 크게 달라짐을 확인하였다. 초기온도의 영향은 동결시간에 그다지 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 시료의 두께가 얇을수록 초기온도의 영향은 적으며 상대적으로 두께가 두꺼울수록 초기온도의 영향은 커짐을 알 수 있다. 그리고 동결매체온도의 영향은 -60°C 이하에서는 비교적 적게 나타나지만 $-20^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ 사이에서는 동결시간에 영향을 크게 미쳤으며, 또한 표면열전달계수의 영향은 매우 민감한 것으로 나타났으며, 표면열전달계수의 값이 $150\text{W}/\text{m}^2\text{C}$ 이상에서는 비교적 낮은 기울기를 나타내지만 표면열전달계수의 값이 $50\text{W}/\text{m}^2\text{C}$ 이하의 낮은 값에서는 시료 두께에 따라 민감한 영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서 정지공기식에 의한 동결이나 저항치가 높은 포장재를 이용한 동결시에는 상대적으로 동결시간이 길어짐을 알 수 있다.

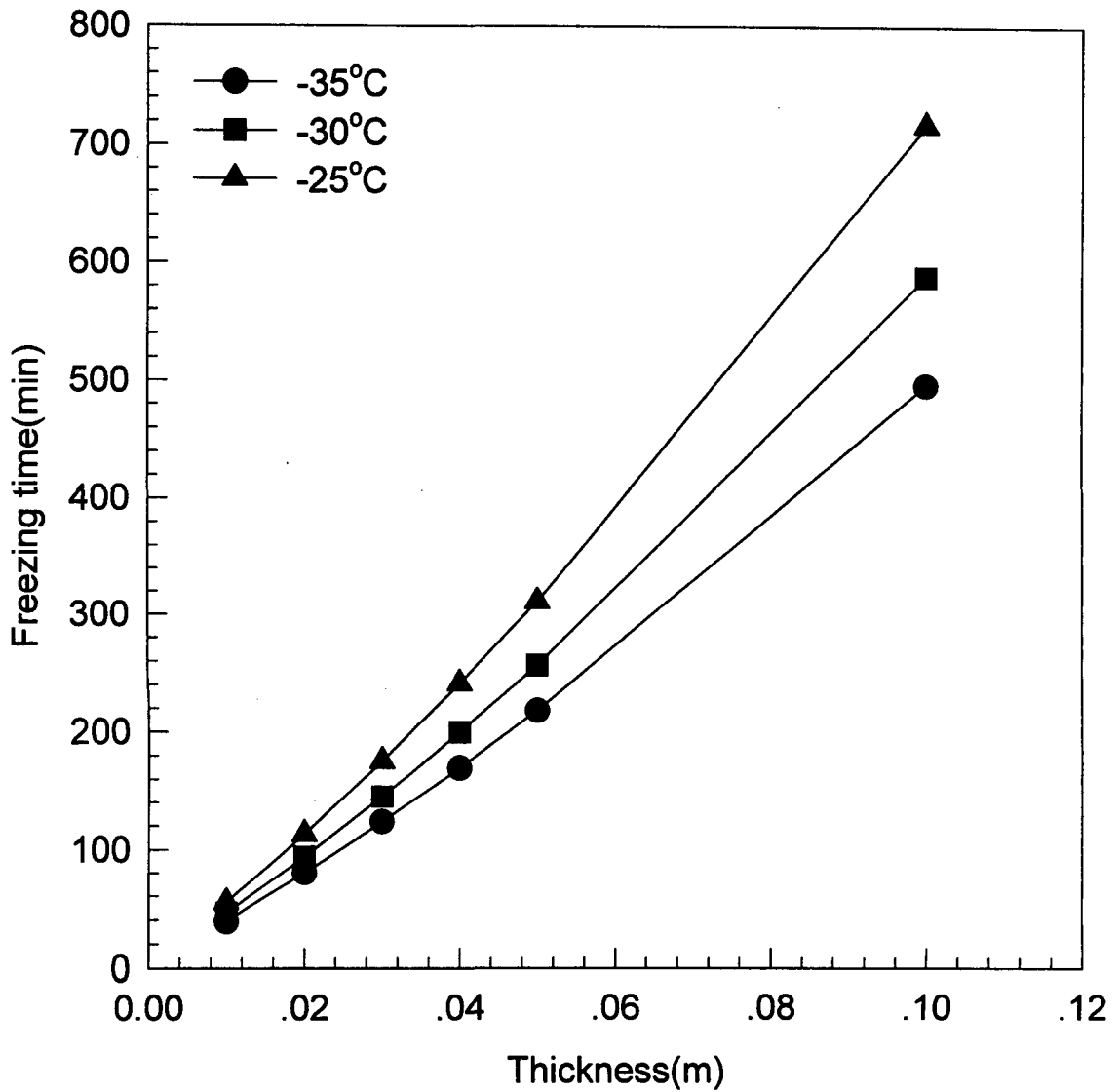


Fig. 2-13. Influence of thickness on predicted freezing time.
 ($T_i = 15^\circ\text{C}$, $h = 20.57\text{W/m}^2\text{C}$)

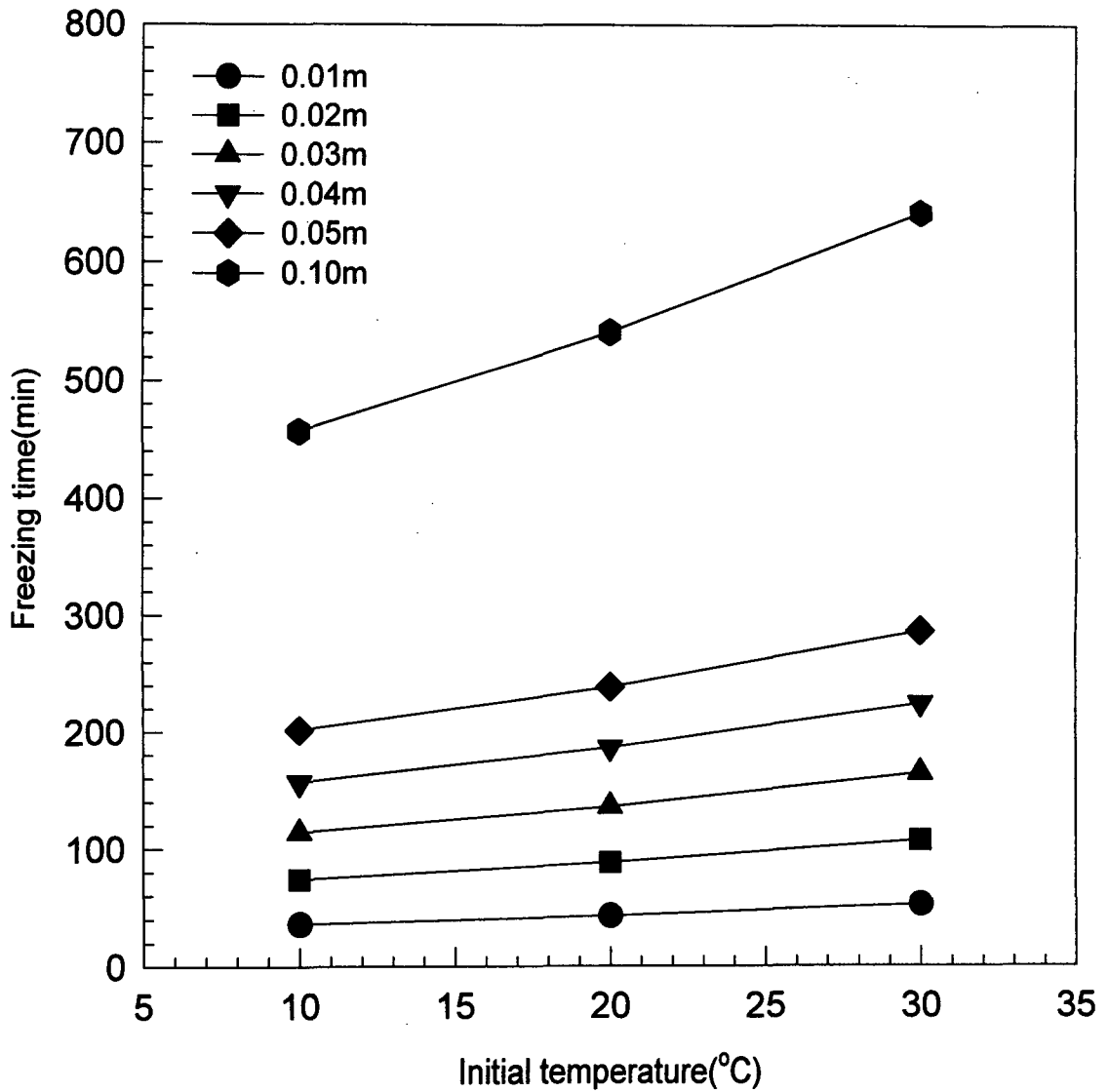


Fig. 2-14. Influence of initial temperature on predicted freezing time.
 ($T_a = -35^{\circ}\text{C}$, $h = 20.57\text{W/m}^2\text{C}$)

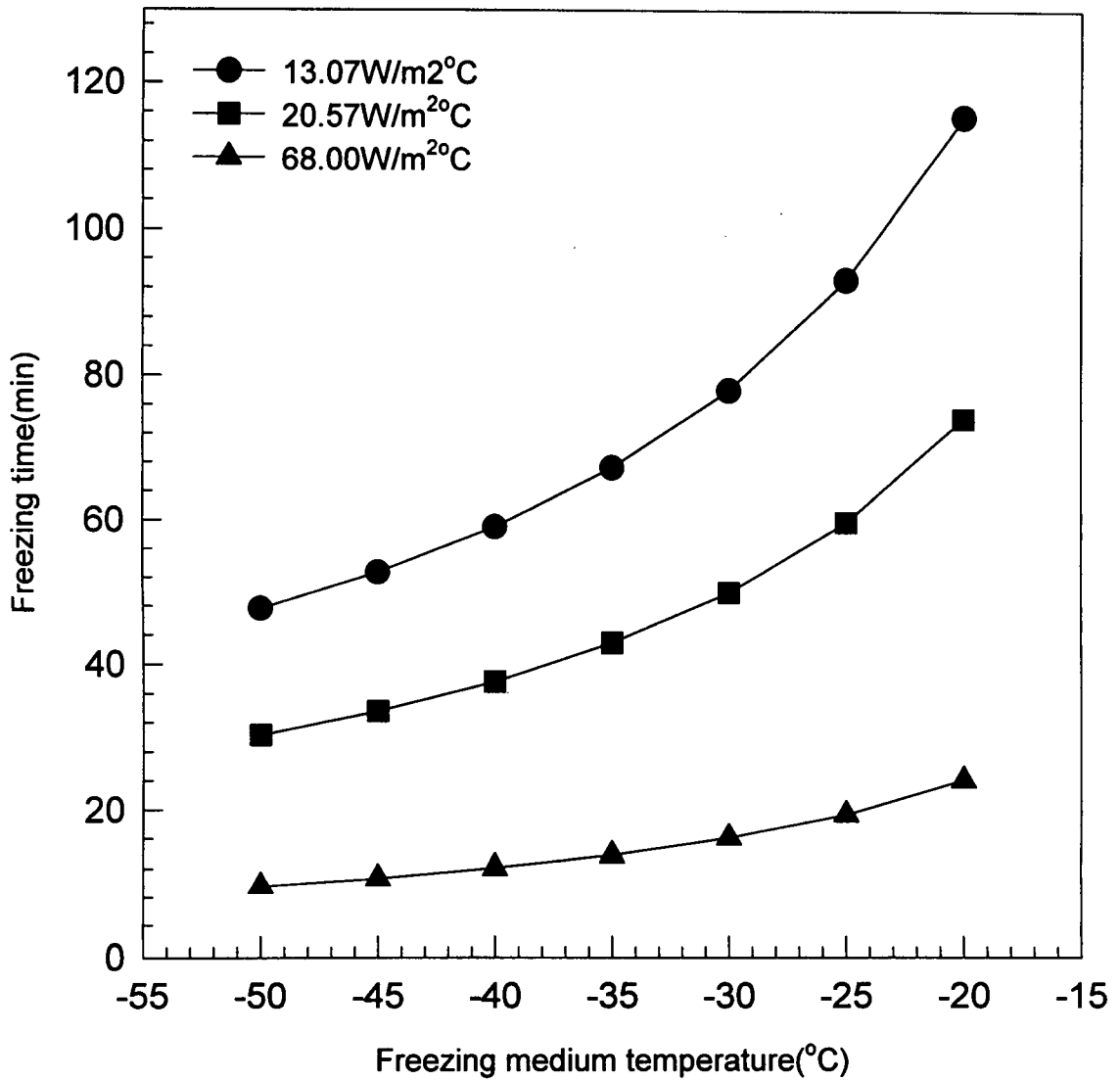


Fig. 2-15. Influence of Freezing medium temperature on predicted freezing time($T_i = 20^\circ\text{C}$, $D = 0.01\text{m}$).

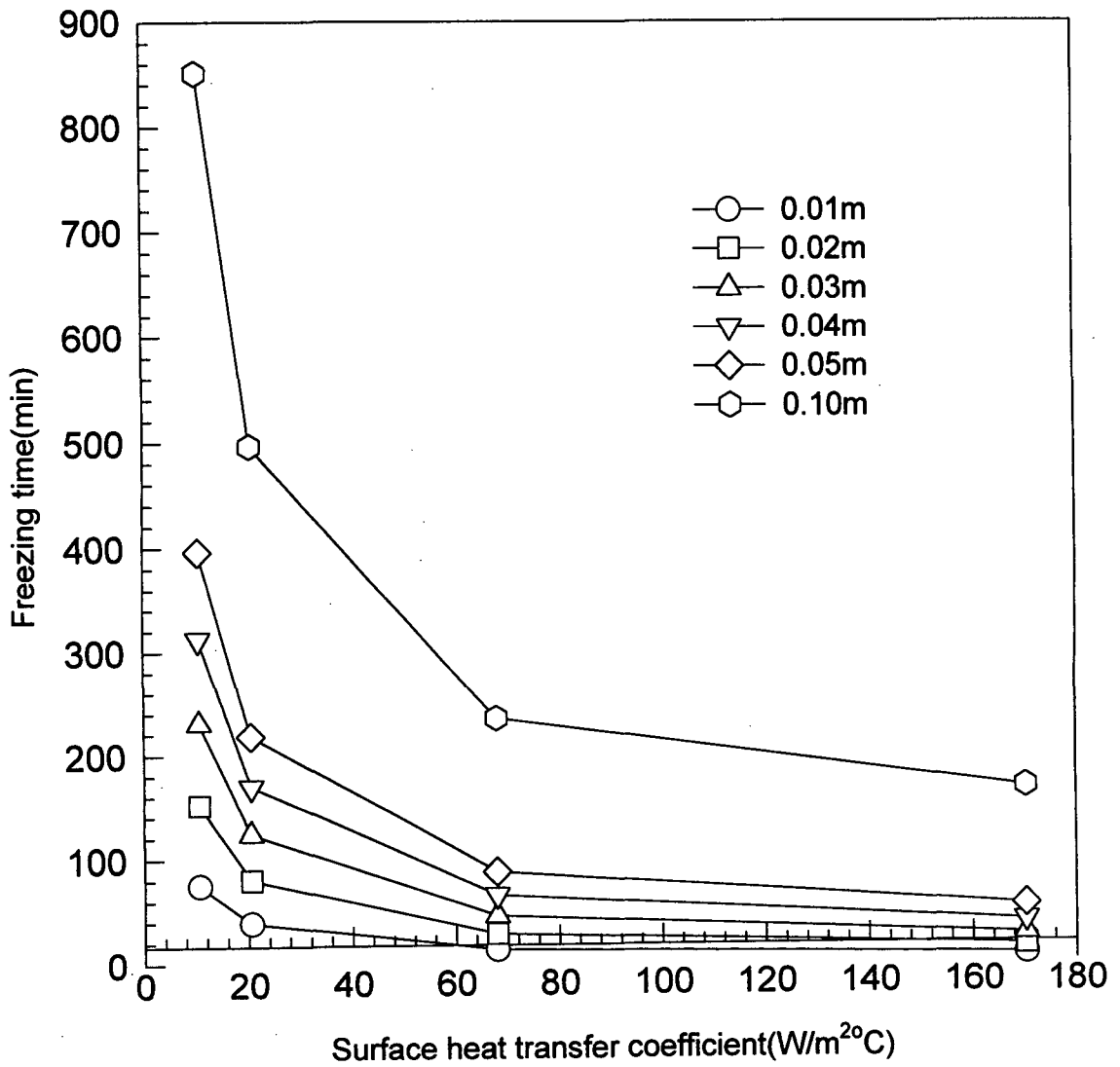


Fig. 2-16. Influence of surface heat transfer coefficients on predicted freezing time ($T_i = 15.0^{\circ}\text{C}$, $T_a = -35^{\circ}\text{C}$).

제 4 절 요약

본 연구에서는 서로 다른 동결조건 및 방법에 따른 우육 및 tylose의 단순하며 간편한 동결시간을 예측할 수 있는 모델을 모색하기 위하여 23개의 실험데이터를 이용하여 시료의 초기온도(X_1), 시료의 두께(X_2)와 시료의 초기빙결점에서 동결매체 온도사이의 차의 역수(X_3) 및 표면열전달계수의 역수(X_4)를 독립변수로 하고 동결시간(Y)을 종속변수로 설정하여 다중회귀 분석을 실시한 결과,

$$Y_{tylose} = 3.45X_1 + 7642.84X_2 + 4642.67X_3 + 2946.89X_4 - 431.33 \quad (R^2 = 0.9568)$$

$$Y_{beef} = 0.68X_1 + 7568.98X_2 + 2430.78X_3 + 3293.26X_4 - 299.00 \quad (R^2 = 0.9897)$$

및 $Y_{pork} = 1.92X_1 + 4593.92X_2 + 3447.63X_4 - 136.67 \quad (R^2 = 0.9903)$ 의 방정식을 구하였다.

본 모델은 Cleland & Earle와 Hung & Thompson의 모델과 마찬가지로 평균절대오차는 10% 수준으로, Plank, Nagaoka 및 Pham의 모델 보다 정확함과 아울러 매우 간편함을 보여 주었다. 또한, 우육 및 tylose의 6~7°C범위에서의 열확산율은 $4.43 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{hr}$ 및 $4.39 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{hr}$, -10~-12°C에서의 열확산율은 $2.42 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{hr}$ 및 $3.32 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{hr}$ 로 측정되었고, tylose 및 우육의 빙결점은 각각 -0.6°C 및 -1.2°C로 나타났다. 그리고 표면열전달계수는 송풍식에서 무포장시 $20.57 \text{ W}/\text{m}^2\text{C}$, wrap포장시는 $16.11 \text{ W}/\text{m}^2\text{C}$, wrap과 Al-foil로 포장한 경우에는 $13.07 \text{ W}/\text{m}^2\text{C}$ 로 계산되었으며, 침지식은 송풍식보다 냉각속도가 약 10배 이상 빠르게 나타났다.

한편, 동결시간 예측에 직접적으로 영향을 미치는 인자인 시료의 크기, 동결매체온도, 표면열전달계수, 시료의 초기온도, 시료의 열물성치(수분함량, 비열, 밀도, 열전도도 등)에 대한 영향을 상호 비교 검토한 결과, 동결시간은 거의 시료의 두께에 비례하므로 두께가 클수록 열량을 감소시키는 시간이 길어진다는 것

을 알 수 있으며, 동결시간과 시료 두께사이의 관계는 표면열전달계수의 크기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있어 동일한 두께의 시료일지라도 포장에 따른 열전달계수에 의해 크게 달라짐을 확인하였다.

또한, 기존의 동결시간 예측에 사용한 실험 데이터 중 Hung과 Thompson, Cleland와 Earle, De Michelis와 Calvelo가 제안한 평판 형태의 시료 109개 데이터를 이용하여 각 모델에 적용한 결과, Hung과 Thompson, Cleland와 Earle의 데이터가 Nagaoka 및 Pham의 모델에서 비교적 잘 적용되며, 시료별로 기존 모델과의 정도를 보면, lean beef는 Pham, Nagaoka 및 Cleland와 Earle의 모델에서, ground beef는 Nagaok모델에서, 그리고 mashed potato, 잉어 및 tylose는 Nagaoka와 Pham의 모델에서 잘 접근함을 알 수 있었다.

그리고 구형 시료의 냉각시간에 따른 내부품온을 예측하기 위해 유한차분법에 의해 개발한 프로그램을 실제 측정치와 비교한 결과, +11.49%~-12.6%의 오차 범위를 보이므로써 비교적 정확하였다.

제 5 절 참고 문헌

1. Mittal, G.S., Hanenian, R. and Mallikarjunan, P.: Evaluation of freezing time prediction models for meat patties. *Canadian Agricultural Engineering*, **35**, 75~81 (1993)
2. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: Assessment of freezing time prediction methods. *J. Food Sci.*, **49**, 1034~1042 (1984)
3. Jeong, J.W. and Kong, J.Y.: Studies on the freezing time prediction of foodstuffs by plank's equation of modification(in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **20**, 280~286 (1988)
4. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: Freezing time prediction for foods a simplified procedure. *Int. J. Refrig.*, **5**, 134~140 (1982)
5. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: A comparison of analytical and numerical methods of prediction the freezing times of foods. *J. Food Sci.*, **42**, 1390~1395 (1977)
6. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: A comparison of methods for predicting the freezing times of cylindrical and spherical foodstuffs. *J. Food Sci.*, **44**, 958~963 (1979)
7. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: Prediction of freezing times for foods in rectangular packages. *J. Food Sci.*, **44**, 964~970 (1979)
8. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: A simple methods for prediction of heating and cooling rates in solids of various shapes. *Int. J. Refrig.*, **5**, 98~106 (1982)
9. Cleland, A.C. and Earle, R.L.: Freezing time prediction for different final product temperatures. *J. Food Sci.*, **49**, 1230~1232 (1984)
10. Hung, Y.C. and D.R. Thompson: Freezing time prediction for slab shape foodstuffs by an improved analytical method. *J. Food Sci.*, **48**, 555~560 (1983)

11. Pham, Q.T.: Analytical methods for predicting freezing times of rectangular blocks of foodstuffs. *Int. J. Refrig.*, **8**, 43~47 (1985)
12. Pham, Q.T.: Extension to Plank's equation for predicting freezing times of foodstuffs of simple shapes. *Int. J. Refrig.*, **7**, 377~383 (1984)
13. Pham, Q.T.: Simplified equation for prediction the freezing time of foodstuffs. *J. Food Tech.*, **21**, 209~219 (1986)
14. Mascheroni, R.H. and Calvelo, A.: A simplified model for freezing time calculation in foods. *J. Food Sci.*, **47**, 1201~1207 (1982)
15. Mascheroni, R.H., A De Michelis and Calvelo, A.: A simplified mathematical model for freezing time calculation in plate freezers. *I.I.R. Annex-1*, 431~441 (1982)
16. Henningson, R.W.: Thermister cryoscopy in the food industry. *Food Technol.*, **21**, 28~31 (1967)
17. Creed, P.G. and James, S.J.: Heat transfer during the freezing of liver in a plate freezer. *J. Food Sci.*, **50**, 285~288 (1985)
18. Jeong, K.C.: Measurements of the initial freezing point and specific heat on fluid food products. *M.S. Thesis*, National Fisheries Univ. of Pusan, Korea (1975)
19. Woolrich, W.R.: Specific and latent heat of foods in the freezing zone. *ASHRAE J.*, 43~47 (1966)
20. Jeong, J.W.: Freezing time prediction of slab shape foodstuffs by modification of plank's equation. *Ph. D. Thesis*, National Fisheries Univ. of Pusan, Korea (1989)
21. Nagaoka, J., Takagi, S. and Hotani, S.: Experiments on the freezing of fish in an air-blast freezer. *Proc. 9th Int. Congr. Refrig.*, Paris, **4**, 105~110 (1955)

여 백

제 3 장 균온처리 냉동기법에 의한 식품의 품질 유지

제 1 절 식육의 동결, 냉동냉장 및 해동시 내부압력 변화

1. 서 론

냉동은 식품의 온도를 저하시켜 조직내의 자유수를 빙결정화하여 미생물의 성장과 효소 활성의 억제로 식품의 품질저하를 최대한 방지하는 데 목적을 지닌 품질보존의 수단으로, 최근에 들어서는 냉동식품의 생산량이 증대함에 따라 상업적으로 급속동결하는 경향이 일반적이다. 이로 인하여 반경이 수cm 이상의 대형식품은 공기동결이나 접촉동결과 같이 비교적 낮은 동결온도에서는 동결제품의 표면에 균열 또는 용기의 발생을 초래하지 않지만 LN₂ 나 CaCl₂ 브라인 침지/살포와 같은 급속동결과 같은 경우에는 부피변화와 동시에 동결동안 형성된 stress로 표면 균열이 생기거나 형태가 찌그러져 상품성 및 영양소 손실을 초래하게 된다. 이에 관한 연구로는 Lorentzen가 액체질소에 의한 청어의 동결에서 팽창부위의 균열 및 파괴를 발견한 이래, Kagan과 Ukrainets은 압력 transducer system을 사용하여 액체 탄산가스 및 송풍식 동결시의 우육 및 돈육 중심부에서 압력을 측정하였고, Miles와 Morley는 -10~-50℃사이의 동결온도별에 따른 동결 및 냉동저장시의 우육에 있어 내부압력을 측정하였으며, Ogawa는 염화칼슘과 에탄올 브라인에 의한 참치와 가다랑어, 햄, 소시지의 동결 중의 내부압력 발생에 따른 균열 및 용기에 관해 연구한 것에 불과한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 내부압력에 따른 조직파괴를 방지하기 위한 기초연구로써 동결처리에 따른 내부압력과 아울러 냉동냉장 및 해동시의 내부압력 변화에 대하여 연속적으로 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 실험에 사용한 우육 및 돈육은 도살후 24시간 경과한 등심근을 축협지매장(경기도 성남)에서 구매하여 polypropylene포장지에 넣어 5℃ 온도에서 1일간 보관한 것을 일정 크기로 절단한 후 표피지방을 제거하여 동결 및 냉동냉장 실험에 사용하였으며, 동결시 균온처리는 $-1\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, $-10\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 및 $-18\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 3단계에서 각각 6시간 동안 행하였다. 해동은 실온에 그대로 방치하면서 품온이 $+1^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때까지 실시하였다.

나. 동결실험, 내부압력 및 온도 측정

시료 처리조건에 따른 내부압력 및 품온 측정을 위한 주요 장치는 동결장치, 압력 및 온도 측정부 및 데이터 출력부로 구성하였다(Fig. 3-1). 시료의 송풍식 및 정지공기식 동결은 2원냉동시스템의 초저온동결고(모델: SW-UF 400, 삼원냉열 ENG.)를 이용하여 고내(유효면적: L1,850×W850×H980mm) 중심부에 설치한 트레이 위에 시료를 얹고 $-20\sim -70^{\circ}\text{C}$ 범위에서 온도조절기와 송풍량으로 온도를 조절하도록 하였고, 프로필렌글리콜을 사용할 침지식 동결에서는 브라인 냉각을 위해 2Hp의 압축기 유니트(저온측: R-503, 고온측: R-502)와 브라인 가열을 위해 2.2kW의 전열히터를 설치하였다. 그리고 압력측정은 $-14.8\sim 100\text{psi}$ 범위의 pressure transducer(모델: C280E, Setra, USA)의 압력부에 길이 10cm, 직경 2mm 동관을 연결하여 나사로 고정시켜 밀봉처리 한 후, 온도를 동시에 측정하고자 K-type의 0.3mm 동-콘스탄탄 열전대를 함께 고정하여 단일처리 하였다. 동결시의 내부압력 및 소요시간은 시료의 기하학적 중심부의 온도가 -18°C , 해동시의 내부압력 및 소요시간은 품온이 $+1^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때까지 Hydra data acquisition(모델: 2625A, Fluke, USA)를 이용하여 연속 측정하였다.

본 실험에 사용한 내부압력 측정용 transducer의 표준편차는 $\pm 0.40\text{psig}$, 열전대

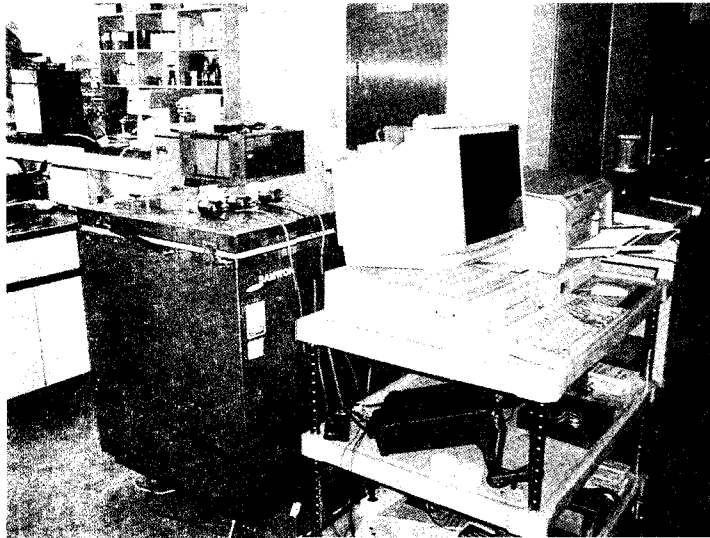
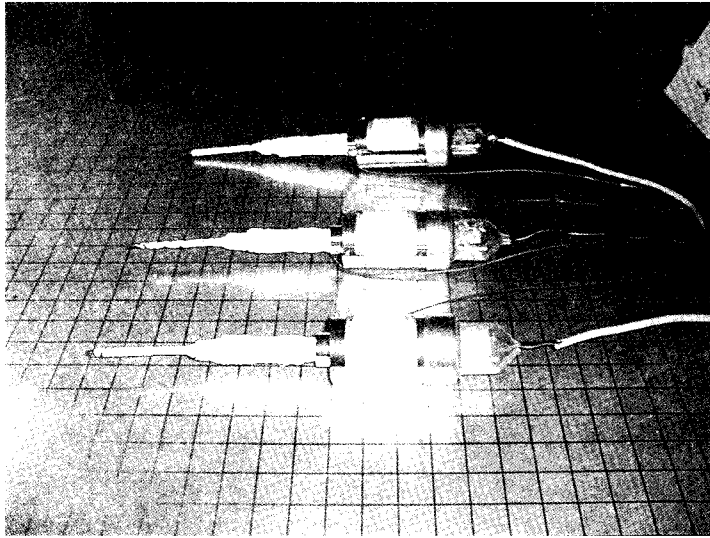


Fig. 3-1. Experimental apparatus for internal pressure and temperature.

는 $\pm 0.12^{\circ}\text{C}$ 이다.

* 브라인 침지식 냉동장치의 주요 사양

온도범위; $0\sim-65^{\circ}\text{C}$, 온도편차; $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 침지조 유효면적; $\phi 400\times h400\text{mm}$, 재질; SUS304, 2원냉동시스템(저온측:1Hp,고온측:1Hp), 냉매(저온측:R503,고온측:R502), 균일온도 유지를 위해 교반장치, 온도제어를 위해 heating coil장착

* 연속식 급속동결고의 주요 사양

온도범위; $0\sim-65^{\circ}\text{C}$, 온도편차; $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 챔버 유효면적; $L1850\times W850\times h980\text{mm}$, 재질;SUS304, 2원냉동시스템(저온측:1Hp, 고온측:1Hp), 냉매(저온측:R503, 고온측:R502), 강제대류를 위해 송풍량을 변속모터로 조절(풍속: $0\sim 4\text{m/s}$)

다. 동결소요시간 측정

동결소요시간 계산은 Hung과 Thompson의 방법에 의해 산출하였다. 즉, 측정 시료의 동결 전후의 밀도는 부피에 대한 중량의 비로써 산정하였으며, 동결상태의 경우는 일정량의 시료를 비중병에 주입하여 처리온도 별로 약 24시간 동결시킨 후의 체적과 동결전의 중량으로 구하였다. 초기빙결점은 Beckmann법에 의해 열평형 온도대를 외삽하여 결정하였으며, 표면열전달계수는 Creed와 James의 총괄열전달계수의 산출을 위한 transient temperature method를 적용하였고, 비열은 빙결점 이상의 온도에서는 Siebel의 실험식에 의해, 빙결점 이하의 온도에서는 Yano의 실험식으로 산정하였으며, 잠열은 Woolrich의 실험식으로, 동결동안 제거되는 전열량은 시료의 초기온도와 최종동결온도사이의 total enthalpy차를 이용하였고, 열전도도를 추정하기 위해 열확산율을 측정하여 $k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ 식(여기서 α =열확산율(m^2/hr), ρ =밀도(kg/m^3), C_p =비열($\text{J}/\text{m}^3\text{ }^{\circ}\text{C}$))으로 산출하였다.

라. 동결시의 체적팽창 및 내압 발생에 관한 이론식

동결시에 발생하는 식품의 체적팽창은 식품의 미동결시, 동결중, 및 동결 후의 체적, 중량 및 비중에 대한 각각의 관계식으로부터 식품의 함수율과 동결 식을 대입하여 동결중의 체적팽창율을 수분함량, 동결율 및 밀도의 함수로 나타 내었다. 그리고 동결 시에 발생하는 식품의 내압 크기는 동결 중의 식품을 탄성 체라고 가정하여, 이 때에 발생하는 내압과 앞에서 서술한 체적팽창($e \text{ m}^3/\text{m}^3$)를 응력(stress)과 변형(strain)으로 고찰하여 체적탄성을 관련식에서 유도하였다. 한편, 구형의 우유 단면의 중심에서 온도가 -20°C 이하의 경우에 내압이 발생하 여 균열이 일어나는 것은 일반적으로 실험에서 측정할 수 있으므로 이를 활용 하여 측정시료의 내압과 동결율을 관계식을 구하고, 동결 전후의 비중, 동결 전 후의 비열, 동결잠열, 동결 전후의 열전도율, 초기빙결점, 초기온도, 최종온도, 동결율, 동결매체온도, 시료의 열전달율을 측정하여 田中の 동결시간 예측모델 식에 의해 1차동결, 2차동결(균온처리) 및 3차동결로 구분하여 관련식을 유도하 였다.

3. 결과 및 고찰

가. 식품동결시의 체적팽창, 내압발생 및 균온처리 온도설정에 관한 수치해석

1) 체적팽창에 관한 수치해석

동결시에 발생하는 식품의 체적팽창을 구하기 위해, 식품의 미동결시의 체적을 V_1m^3 , 중량을 W_1kg , 비중을 γ_1kg/m^3 , 동결중의 체적을 Vm^3 , 중량을 Wkg , 비중을 $\gamma kg/m^3$ 그리고 동결 후의 체적을 V_2m^3 , 중량을 W_2kg , 비중을 γ_2kg/m^3 으로 하고, 식품내의 수분에 대해 미동결시의 체적을 $V_{w1}m^3$, 중량을 $W_{w1}kg$, 비중을 $\gamma_{w1}kg/m^3$, 동결중의 체적을 V_wm^3 , 중량을 W_wkg , 비중을 γ_wkg/m^3 그리고 동결 후의 체적을 $V_{w2}m^3$, 중량을 $W_{w2}kg$, 비중을 $\gamma_{w2}kg/m^3$ 으로 한다. 여기서 식품의 미동결상이라는 것은 초기빙결점 $-1^\circ C$ 에서 체내수분의 대부분 80%가 동결하는 $-5^\circ C$ 까지의 범위에 있는 상태이며, 동결 후 라는 것은 그 식품의 온도도 체내수분 대부분 동결하여 $-5^\circ C$ 이하로서 이미 수분은 얼어서 얼음이 된 상태를 의미한다. 이와같이 하면 식품자체의 수분도 체적 및 비중은 물론 중량은 미동결시, 동결시, 동결 후에도 변하지 않는다고 볼 수 있으므로

$W_1 = W = W_2$, $W_{w1} = W_w = W_{w2}$ 로 둘 수 있다. 미동결시의 체적과 비중은 각각

$$V_1 = \frac{W}{\gamma_1} \quad \gamma_1 = \frac{W}{V_1}, \quad V_{w1} = \frac{W_w}{\gamma_{w1}} \quad \gamma_{w1} = \frac{W_w}{V_{w1}}$$

동결중의 체적과 비중은 각각

$$V = \frac{W}{\gamma} \quad \gamma = \frac{W}{V}, \quad V_w = \frac{W_w}{\gamma_w} \quad \gamma_w = \frac{W_w}{V_w}$$

동결 후의 체적과 비중은 각각

$$V_2 = \frac{W}{\gamma_2} \quad \gamma_2 = \frac{W}{V_2}, \quad V_{w2} = \frac{W_w}{\gamma_{w2}} \quad \gamma_{w2} = \frac{W_w}{V_{w2}} \text{ 로 쓸 수 있다.}$$

또한, 식품의 미동결시의 체적과 동결중의 체적 차는, 단적으로 식품 내에 있는 수분의 미동결시 체적과 동결중의 체적 차로써 나타낼 수 있으므로

$$V - V_1 = V_w - V_{w1} \text{ 으로 된다.}$$

그리고 식품의 함수율을 X kg/kg라고 하면,

$$\text{이는 } X = \frac{W_w}{W} \text{ 로 나타낼 수 있으므로 변형하여 } W_w = W \cdot X \text{ 가 된다.}$$

앞서 식품의 동결율을 r kg/kg이라고 하면

$$V_w = \frac{W_w}{\gamma_{w1}}(1-r) + \frac{W_w}{\gamma_{w2}}r, \quad V_{w1} = \frac{W_w}{\gamma_{w1}} \text{ 이므로 이를 위의 식에 대입하여}$$

$$V - V_1 = \left\{ \frac{W_w}{\gamma_{w1}}(1-r) + \frac{W_w}{\gamma_{w2}}r \right\} - \frac{W_w}{\gamma_{w1}} = \frac{\gamma_{w1} - \gamma_{w2}}{\gamma_{w1}\gamma_{w2}} W \cdot X \cdot r \text{ 로 된다.}$$

이 식의 양변을 식품 원래의 체적, 즉 미동결시의 체적 V_1 로 나누면

$$\frac{V - V_1}{V_1} = \frac{\gamma_{w1} - \gamma_{w2}}{\gamma_{w1}\gamma_{w2}} X \cdot \gamma_1 \cdot r \text{ 을 얻는다.}$$

여기서 $V - V_1$ 는 미동결시의 식품과 동결중의 식품 체적의 차로써, 이를 미동결

시의 체적 V_1 으로 나눈 $\frac{V - V_1}{V_1}$ 는 분명히 동결에 따른 식품의 체적팽창의 경

우를 나타내는 것으로써, 여기서 V 를 일반적으로 동결 후의 식품의 체적 V_2 로

$$\text{변하므로 그 비를 } e \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{로 두면, } e = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

즉, $e = \frac{\gamma_{w1} - \gamma_{w2}}{\gamma_{w1}\gamma_{w2}} X \cdot \gamma_1 \cdot r$ 으로 된다. 그러나 이 식은 일반적으로 식품이

동결에 의해 충분히 체적팽창을 한 때의 식으로, 공기동결, 관봉식 공기동결 및 염수동결 등의 경우에는 이를 적용하여도 문제가 없으나, 금속제의 동결팬이나 직접팽창식 및 간접팽창식의 밀착동결에 있어서는 적합하지 않다.

따라서 이러한 경우를 고려하여 동결방식에 따른 실험계수 ω 를 삽입하여

$$e = \frac{\gamma_{w1} - \gamma_{w2}}{\gamma_{w1} \gamma_{w2}} X \cdot \gamma_1 \cdot r \cdot \omega \text{로 나타낼 수 있다.}$$

여기서 γ_{w1}, γ_{w2} 는 식품 내의 수분의 미동결시 및 동결 후의 비중 즉, 순수한 물 및 얼음의 비중으로 보면, 0°C, 760mmHg의 표준상태에서의 값을 적용하여

$\gamma_{w1}=1000\text{kg/m}^3$, $\gamma_{w2}=920\text{kg/m}^3$ 으로 대입하면 $e=0.0000870 X \cdot \gamma_1 \cdot r \cdot \omega$ 가 된다.

2) 내압 크기에 관한 수치해석

동결시에 발생하는 식품의 내압 크기를 구하기 위해 동결 중의 식품을 탄성체라고 가정하면, 이 때에 발생하는 내압 $f \text{ kg/cm}^2$ 과 앞에서 서술한 체적팽창의 경우 $e \text{ m}^3/\text{m}^3$ 이라는 것은 응력(stress)과 변형(strain)으로 고찰할 수 있으므로

체적탄성율을 $G \text{ kg/cm}^2$ 에서 보면 간단히 $G = \frac{f}{e}$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 식품내부에서는 이 내력 $f \text{ kg/cm}^2$ 를 일으키는 외력 $p \text{ kg/cm}^2$ 에 의해 내압이 발생하고 있는 것으로 하면, 이 내력 f 와 외력 또는 내압 p 와는 평형을 유지하므로 $f = p$ 로 된다. 이를 이용하면 앞의 식은 $G = \frac{p}{e}$ 로 나타낼 수 있으며 이를 변형하면 $p = e \cdot G$ 가 된다. 이 식을 달리 표현하면

$$p = \frac{\gamma_{w1} - \gamma_{w2}}{\gamma_{w1} \gamma_{w2}} X \cdot \gamma_1 \cdot r \cdot G \cdot (1 - \omega) \text{가 된다. 여기서 } G \text{ kg/cm}^2 \text{는 식품 중}$$

의 수분의 기동결시의 체적탄성율, 즉 순수한 얼음의 체적탄성율로서, 순수 얼음의 young을 또는 종탄성율을 $E \text{ kg/cm}^2$, 강성을 또는 횡탄성율을 $F \text{ kg/cm}^2$ 로 하면, E, F, G 3개의 탄성율 사이에는 포아송의 역비, m 이 성립한다. 즉,

$$F = \frac{mE}{2(m+1)}, \quad G = \frac{mE}{3(m-2)} \text{의 관계가 있다. 이 식에서 } m \text{을 제거하면}$$

$$\frac{G}{E} = \frac{3}{F} + \frac{1}{G} \text{가 된다. 포아송의 역비 } m \text{을 얼음의 경우에도 보통의 금속과}$$

같이 $3\frac{1}{3}$ 정도 또는 간단히 $m=3$ 으로 취하면 앞의 식에서 $F=\frac{3}{8}E$, $G = E$ 가 된다. 따라서 순수한 얼음의 Young을 E kg/cm²는 물리상수표에서 0°C, 760mmHg 표준상태에서의 값을 적용하면 빙결면에 평행한 경우는 $E = 950$ kg/cm², 빙결면에서 수직인 경우는 $E = 1120$ kg/cm²이므로 이 둘 값을 평균하여 1035 kg/cm²으로 하거나 또는 간단히 $E = 1000$ kg/cm²으로하면 $p=0.0870X \cdot r_1 \cdot r \cdot (1-\omega)$ 가 된다.

3) 균온처리 조건설정에 대한 이론식 유도

구형의 우육 단면의 중심에서 a (표면에서 $1-a$)인 부분의 온도가 -20°C 이하의 경우에 내압은 P (kg/cm²)에 달하여 균열하는 것은 실험적으로 측정할 수 있다. 미리 측정된 시료 A와 유사한 시료 B의 내압과 동결율을 각각 P_a, r_a 및 P_b, r_b 라 하면, 내압은 동결율의 증가에 비례하여 증가한다고 하면, 시료 A와 시료 B는 $P_a=K \cdot r_a$ 및 $P_b=K \cdot r_b$

$$\text{따라서 } \frac{P_a}{P_b} = \frac{r_a}{r_b}, \quad \text{즉 } r_b = r_a \frac{P_b}{P_a} \quad \text{----- (1)}$$

이 때의 온도를 각각 θ_a 와 θ_b 라 하고, 동결점 θ_f 라고 하면

$$\text{시료 A에 있어서 } r_a = 1 - \frac{\theta_f}{\theta_a} \quad \therefore \theta_a = \frac{\theta_f}{1-r_a}$$

$$\text{시료 B에 있어서는 } r_b = 1 - \frac{\theta_f}{\theta_b} \quad \therefore \theta_b = \frac{\theta_f}{1-r_b} \quad \text{----- (2)}$$

동결후의 비중 ρ_2 kgf/m³, 동결전의 비열 C_1 kcal/kg°C, 동결후의 비열 C_2 kcal/kg°C, 동결잠열 L kcal/kg, 동결후의 열전도율 λ_2 kcal/mh°C, 초기빙결점 θ_f °C, 초기온도 θ_i °C, 단면의 중심에서 0.63(표면에서 0.37)부분의 최종온도 θ °C, 동결율 $r(=1-\theta_f/\theta)$, 동결매체온도 θ_e °C, 시료의 열전달율 α kcal/m²h°C 로 하고, 田中の 동결시간 예측 모델식에 따라

평균직경을 $D(m) = \frac{2w \cdot h}{w+h}$ (여기서 w : 시료의 폭, h : 시료의 두께)라 한다.

〈1차동결 및 균온처리〉

중심온도를 θ_c °C로 하고, 1차동결시에 용기 및 균열이 일어나지 않도록 하기 위해서 중심온도는 동결점 $\theta_f = -1.5$ °C보다는 다소 높게 값을 취해야만 한다.

따라서 동결을 $r_c=0$ 에서 이 때까지의 1차동결시간 t_1 은 근사적으로

$$t_1 = \frac{\rho_2}{24\lambda_2} \cdot D \cdot \left(D + \frac{4\lambda_2}{a}\right) \cdot \frac{C_1(\theta_i - \theta_d) + 0.5 \{L - (C_1 - C_2)(\theta_f - \theta)\} \gamma}{\theta_f - \theta_e} \quad \text{-----}(3)$$

로 나타낼 수 있다. 균온처리를 위한 상수 k 는

$k = \{2/3(D + 1.5\lambda_2/a)\} / \{D + (4\lambda_2/a)\}$ 로 하여 식(3)에 대입하면, 중심온도는

$$\theta_c = k(\theta_i - \theta) + \frac{(k-0.5) + \{L - (C_1 - C_2)(\theta_f - \theta)\} \gamma}{C_1} + \theta$$

로 된다. 표면에서의 온도 및 동결율을 각각 $\theta_s, r_s (= 1 - \frac{\theta_f}{\theta_s})$ 라 하면, 균온

처리시간 t' 는

$$t' = \frac{\rho_2 D}{64} \cdot \frac{\{L - (C_1 - C_2)\theta_f\} \gamma_s + C_2(\theta_c - \theta_d)}{\frac{\lambda_2(\theta_c - \theta_d)}{D} + \frac{a(\theta_s - \theta_d)}{2}}$$

정지공기의 경우에는 분모의 제 2항을 무시할 수 있으므로 간단히

$$t' = \frac{r_2 D^2}{64} \cdot \frac{\{f - (C_1 - C_2)\theta_f\} \gamma_s + C_2(\theta_c - \theta_s)}{\lambda_2(\theta_c - \theta_s)} \quad \text{-----} (4)$$

으로 된다. 여기서 분모의 상수 64는 다음과 같이 구한다.

A. 1:1 동일한 경우는 중심집합의 체적은 전체적의 절반이 되기 때문

$R'^3/R = 1/2 \therefore R'/R = 1/\sqrt[3]{2} = 1/1.2599 = 0.794$ 따라서 표면에서 0.206
이므로 이 경우는 $\theta = \theta_c + \theta_s/2$ 로 되므로 48

B. 1:2 의 경우는 중심집합 체적은 전체적의 1/3으로 되므로

$R'^3/R = 1/3 \therefore R'/R = 1/\sqrt[3]{3} = 1/1.4422 = 0.693$ 따라서 표면에서 0.307

이므로 이 경우는 $\theta = 2\theta_c + \theta_s/3$ 으로 되므로 54

C. 1:3 의 경우는 중심집합 체적은 전체적의 1/4 로 되므로

$R^3/R = 1/4 \therefore R'/R = 1/\sqrt[3]{4} = 1/1.5874 = 0.63$ 따라서 표면에서 0.37이므로 이 경우는 $\theta = 3\theta_c + \theta_s/4$ 로 되므로 64

D. 1:7 의 경우는 중심집합 체적은 전체적의 1/8 로 되므로

$R^3/R = 1/8 \therefore R'/R = 1/\sqrt[3]{8} = 1/2 = 0.5$ 따라서 표면에서 0.5인 중간부로서 이 경우는 $\theta = 7\theta_c + \theta_s/8$ 으로 되므로 110

〈2차동결〉

균온처리를 종료하고, 시료온도가 균일하게 된 때의 온도를 초기온도 θ_d °C 로 하고, 동결을 $r_a (=1 - \frac{\theta_f}{\theta_a})$, 중심부의 최종온도 θ_b °C, 동결을 $r_b (=1 - \frac{\theta_f}{\theta_b})$ 로 하면, 2차동결시간 t_2 (h)는

$$t_2 = \frac{\rho_2}{24\lambda_2} \cdot D \cdot \left(D + \frac{4\lambda_2}{a}\right) \cdot \frac{\{L - (C_1 - C_2)\theta_f\} (r_b - r_a) + C_2(\theta_a - \theta_b)}{-5 - \theta_e} \text{ ----- (5)}$$

따라서 총동결시간 t (h)는 $t = t_1 + t + t_2$ 이다.

나. 동결에 의한 체적변화

순수한 물이 동결하여 0°C의 얼음으로 될 때, 미동결시의 체적을 기준으로 8.75%정도 팽창하므로 물이 주성분인 신선식품을 동결시키면 체적은 당연히 팽창하게 될 것이다. 따라서 본 실험에서는 우육을 대상으로 동결중의 체적변화를 살펴보기 위하여 에칠알콜을 저온매체로 사용하여 측정한 결과, Fig. 3-2에서 보는 바와같이 우육의 비중은 동결온도가 낮아짐에 따라 체적이 증가하여 -20 ± 1.0°C에서 0.94217로 나타났으며, 이 때의 체적변화는 6.33% 증가하였다. 이는 Mascheroni & Calvelo가 제안한 우육의 빙결점이하에서의 밀도 계산식에 의한 값, 992.20kg/cm³에 비하여 약 5%정도의 오차를 나타내었다.

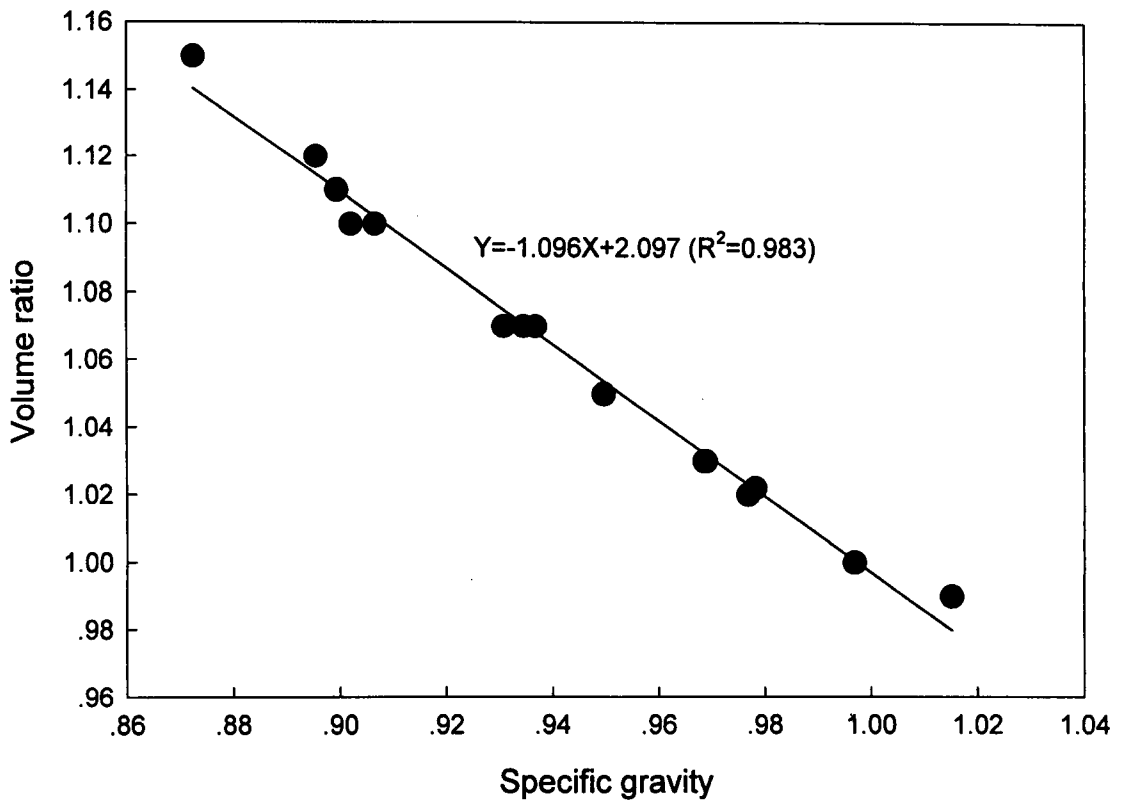


Fig. 3-2. Specific gravity - Volume ratio during freezing on beef.

다. 동결, 냉동냉장 및 해동 중의 내부압력 변화

일반적으로 식품은 동결시 표면부가 먼저 얼어서 주위를 단단하게 덮은 후 점차적으로 내부의 수분이 빙결되며 이 때 체적팽창을 일으키면서 표면의 동결부에 막혀 팽창을 하지 못하면 식품내부에서 압력이 발생된다고 보고되고 있다. 이를 확인하기 위하여 증류수를 동결 및 해동하였을 때의 내부압력을 측정 한 결과, Fig. 3-3에서 보는 바와같이 초기온도에서는 온도가 내려감에 따라 내부압력은 일시적으로 증가하다가 감소한 후 즉시 0℃부근까지 증가함을 보여 주었다. 0℃이하에서는 온도가 하강함에 따라 내부압력의 변화는 거의 같은 수준으로 일정하게 나타났다. 이는 일반적으로 0℃의 순수한 물이 얼어서 0℃의 얼음으로 변화할 때의 체적팽창과 이후의 온도강하에 따른 체적변화 이론과 거의 일치함을 알 수 있다(Fig. 3-4). 그리고 Fig. 3-5는 감자의 동결 및 해동시의 내부압력을 측정한 것이다. 또한, 동결속도에 따른 내압을 비교한 결과, Fig. 3-6에서 보는 바와같이 급속동결 시의 침지식이나 완만동결 시의 정지공기식의 내부압력 변화의 경향은 동결직전에는 약 10~11 psig 정도까지 급격히 상승한 후 동결 초기부터 최대빙결정생성대를 통과하는 동안은 급격히 감소하다가 다시 온도가 내려감에 따라 압력변화는 약 2 psig 크기의 수준으로 증가와 감소를 반복하여 상승하는 경향을 보여 주고 있으며 동결동안의 내부압력 크기는 약 8~10 psig 수준으로 이러한 내부압력의 변화 경향은 정지공기식보다 침지식에서 약 1 psig 정도 크게 나타내었다. Fig. 3-7은 동결돈육의 냉동냉장 동안에 일어나는 내부압력으로 상하변동은 저장기간 중에서도 약 1~2 psig 범위에서 반복하여 일어나고 있음을 볼 수 있으며, 고내온도의 온도변화에 따라 품온의 온도차가 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 오차를 보일 때, 중량이 큰 시료에서는 2.32 psig, 중량이 적은 시료에서는 1.84 psig 정도의 내부압력 차가 발생됨을 알 수 있었다. 그리고 해동시의 온도상승에 따른 내부압력 변화는 Fig. 3-8에서 보는 바와같이 내부압력은 해동개시 후 즉시, 급격히 상승하여 5분 이내에 최고 압력에 달하며, 그 이후에는 온도상승과 더불어 점차 떨어진 후 -1~-5℃범위에서부터 일정한

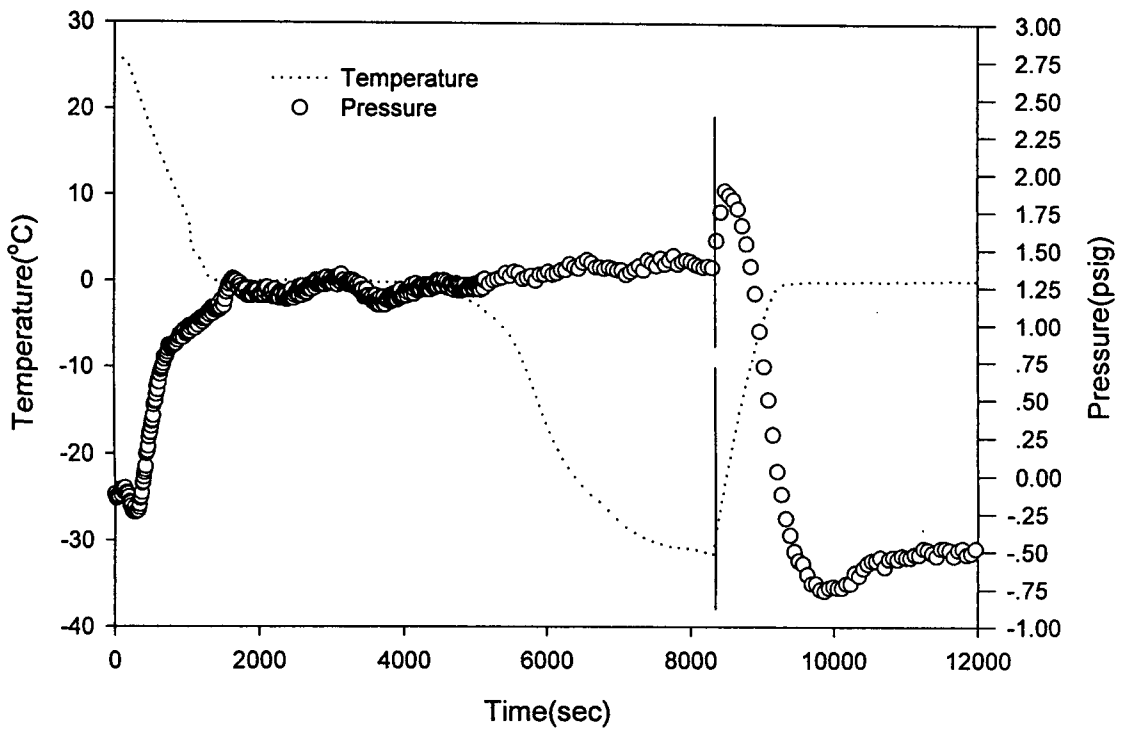


Fig. 3-3. Changes of pressure and temperature during freezing and thawing on distilled water.

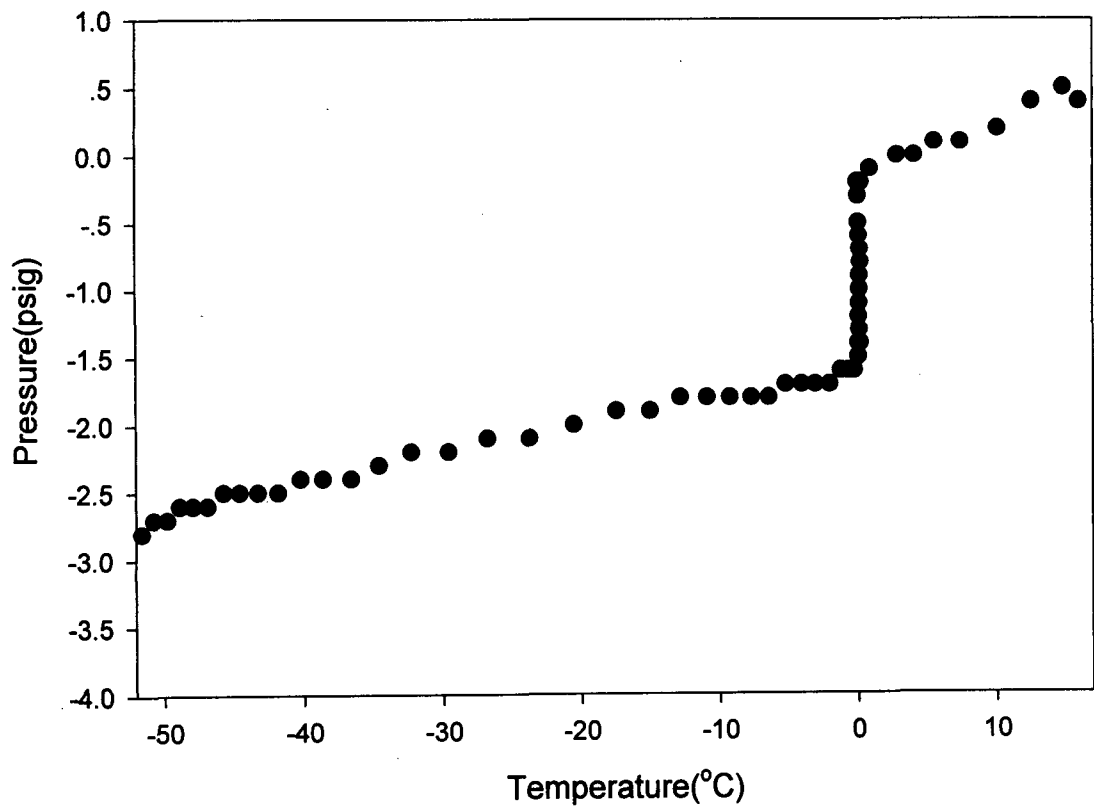


Fig. 3-4. Pressure-Temperature curve of distilled water during freezing.

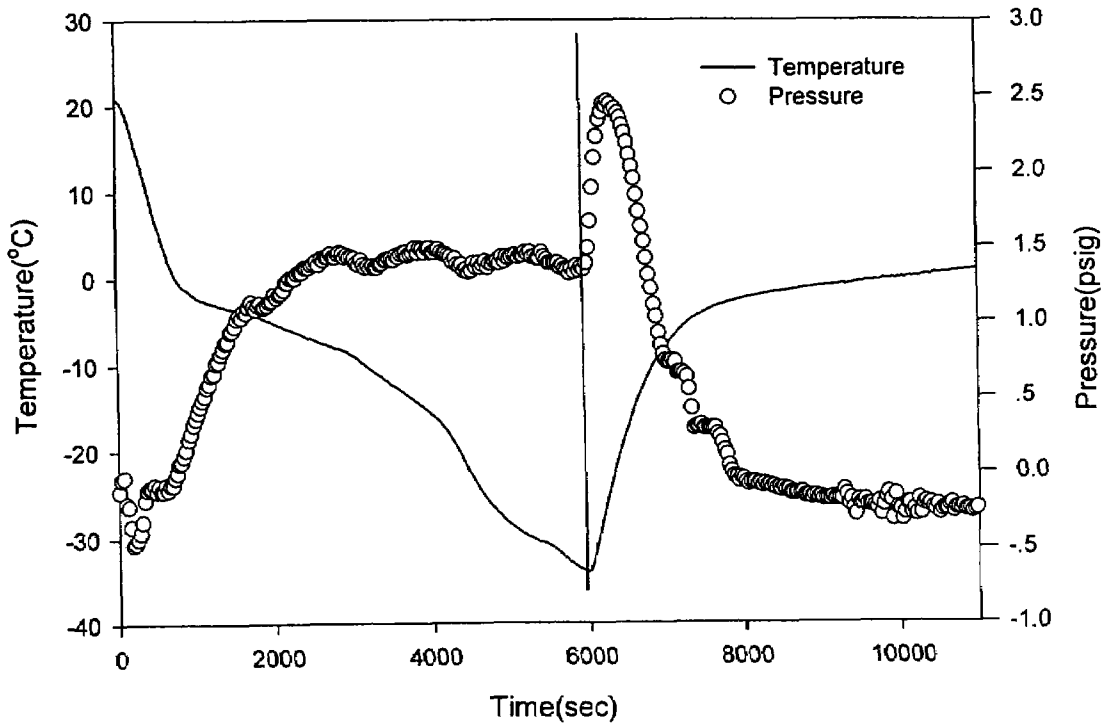


Fig. 3-5. Changes of internal pressure and temperature during freezing and thawing on potato
 (85.6g, dia. 5.0X4.4cm, air blast freezing)

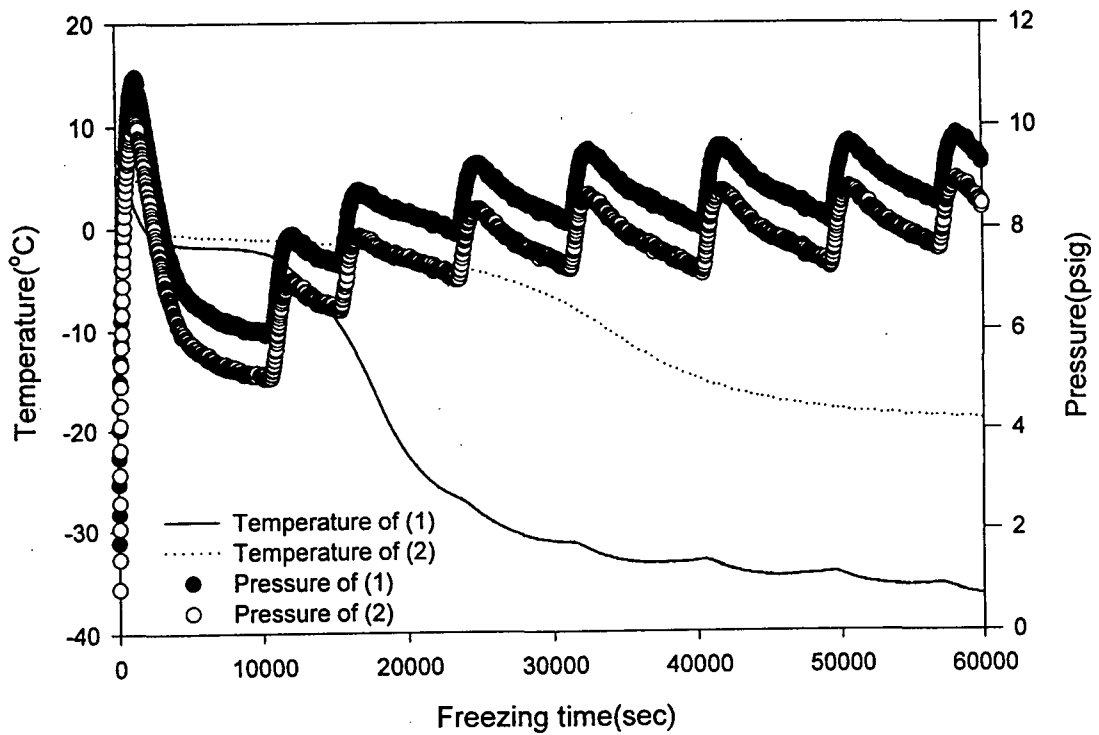


Fig. 3-6. Changes of internal pressure and temperature on beef without thermal equalized freezing. (1); weight=485g, thickness=6.2cm, immersion freezing, (2); weight=465g, thickness=6.0cm, still-air freezing.

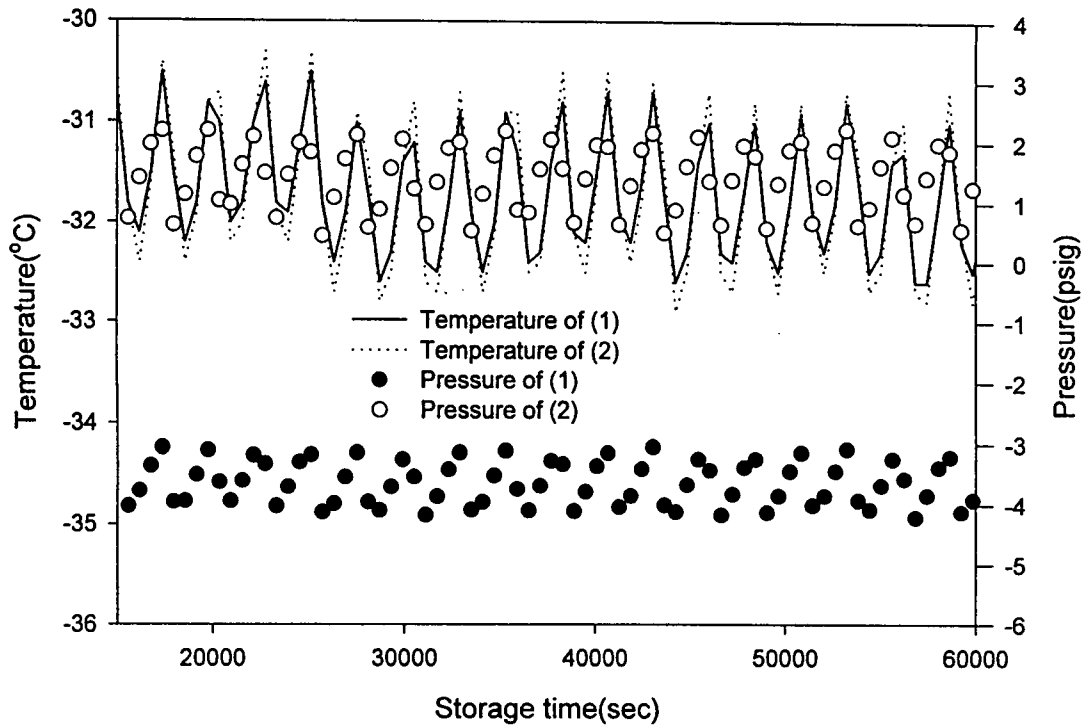


Fig. 3-7. Changes of internal pressure and temperature during frozen storage on pork. (1): weight=351.0g, thickness=4.5cm. (2): weight=536.8g, thickness=7.0cm

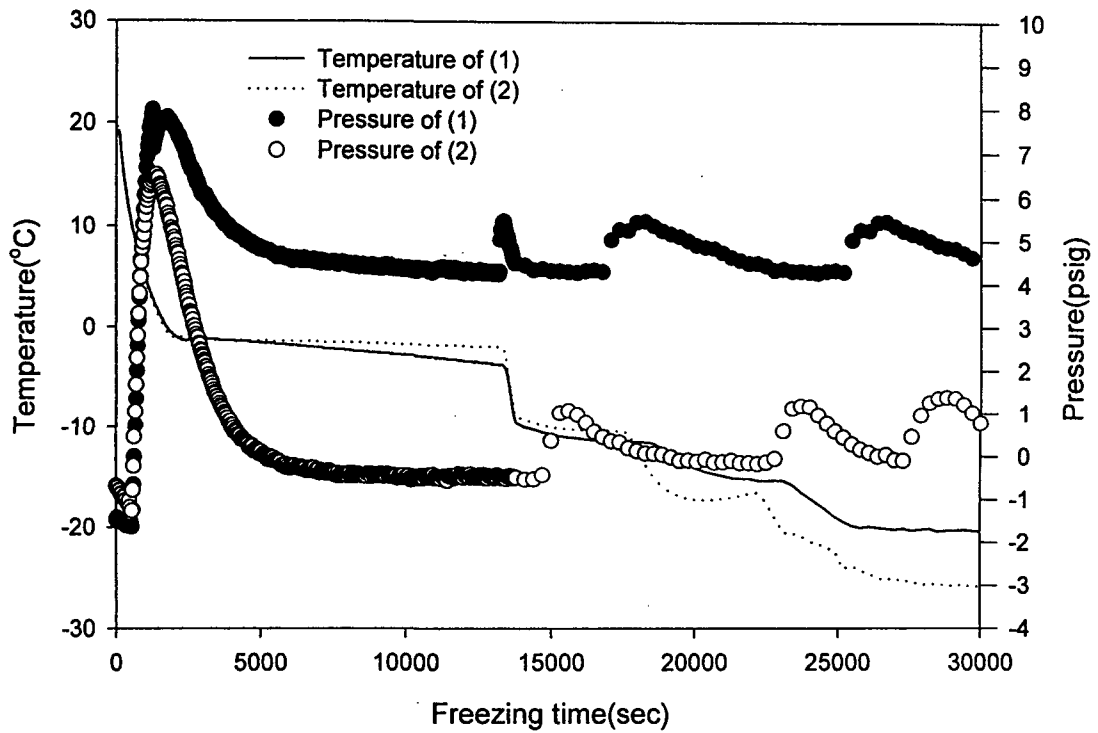


Fig. 3-8. Changes of internal pressure and temperature on beef with thermal equalized freezing. (1); weight=65.4g, thickness=1.0cm, immersion freezing, (2); weight=68.8g, thickness=1.4cm, still-air freezing.

압력을 유지하다가 0℃부근에서 0 psig에 접근하게 된다. 한편, Table 3-1, 3-2 및 3-3은 동결, 냉동냉장 및 해동시의 처리조건에 따른 내부압력을 측정된 것으로, Table 3-1에서 보면 -70℃ 동결 시에 체적팽창 및 수축에 따른 내부압력 차이가 가장 크게 나타나며, -40℃의 동결에서 가장 적게 나타나 동결온도가 낮을수록 내압의 크기는 크다는 것을 알 수 있었다. 또한, 돈육의 경우도 우육과 마찬가지로 -70℃, -50℃ 및 -40℃의 순으로 내압의 차이를 보였다. 또한 Table 3-3에서 보면, 우육 및 돈육의 해동시 침지식에 의해 급속동결 처리한 시료가 체적팽창 및 수축에 의한 내부압력의 차이가 타 처리조건 보다 크게 나타나는 것이 특징적이며, 동결 시에 발생한 내부압력이 적을수록 해동시에 일어나는 내부압력의 크기도 상대적으로 적게 나타날 뿐만아니라, 해동 시에 발생한 내부압력의 값은 동결시의 내부압력 값보다도 대부분 크게 나타남을 알 수 있다. 그리고 내부압력이 (+)로 나타나는 것은 동결초기의 수축이 동결에 따른 체적팽창보다 크며, (-)로 나타나는 것은 체적팽창이 수축보다 크기 때문이며, 동결부의 온도가 -20℃수준 이하에서 (+)로 변환하는 것은 동결에 의한 팽창이 거의 정지되기 때문이다. 이와같은 결과에서 미루어 볼 때, 동결속도에 따른 내부압력 발생 크기는 우육 및 돈육에서는 대체로 -70℃의 정지공기식 및 -40℃의 침지식에서는 체적팽창에 따른 내부압력이 발생되며, 식품내부의 파괴는 내부압력이 비교적 큰 (+)값의 경우에 생길 가능성이 있는 것으로 조사되었다. 이는 동결속도가 빨라 피동결체의 외부에서 중심으로 동결이 진행되는 동안 생성되는 빙결정, 내부의 미동결 부분에서의 동결로 인해 생기는 체적팽창을 억제하므로써 피동결체 전체가 팽창할 수 없게 되어 팽창압에 상당하는 압력이 피동결체의 내부에서 발생하기 때문이다. 이와같이 피동결체의 내부에서 발생한 팽창압은 동결 진행과 동시에 증가하여 동결한 식품의 표면에서 균열 또는 응기가 생기는 것으로 추측되고 있다. 따라서 동결중에 발생하는 내압을 발산시킬 수 있다면 동결에 의한 식품의 변형 및 파괴를 막을 수 있을 것으로 여겨진다.

Table 3-1. Internal pressure and material temperature. during freezing

Expt. No.	Freezing temp.(°C) and methods		Materials	Initial temp. (°C)	Dimensions		Max.		Min.		Differ- ence (psig)	Freezing time ²⁾ (min)
					Weight (g)	Size (cm)	I. P. ¹⁾ (psig)	Temp. (°C)	I. P. ¹⁾ (psig)	Temp. (°C)		
1	-70	Still-air	Beef	10.0	375.0	10.0×9.5×5.0	0.3	9.8	-12.05	-63.5	12.35	93.3
2	-50	Air-blast		6.0	175.0	10.5×5.5×4.5	-0.02	1.3	-6.71	-35.9	6.73	52.8
3	-40	Immersion		20.1	324.9	10.0×9.0×5.0	0.53	-26.0	-1.27	1.3	1.80	107.8
4	-70	Still-air	Pork	11.5	527.6	11.5×10.0×7.5	0.33	11.5	-8.38	-57.0	8.71	189.5
5	-70	Still-air		12.0	268.6	10.0×7.0×4.5	0.85	11.1	-6.19	-53.1	7.04	136.7
6	-40	Immersion		10.1	242.4	10.0×8.5×4.5	0.51	-25.2	-1.48	-1.2	1.99	87.4
7	-40	Immersion		7.9	162.8	12.0×8.0×2.5	-0.11	7.3	-6.04	-26.8	5.93	227.3
8	-50	Air-blast		6.7	536.8	14.5×7.8×7.0	-0.11	6.7	-5.20	-32.8	5.09	104.7
9	-50	Air-blast		6.5	254.1	12.5×7.5×3.0	0.22	6.5	-3.85	-32.2	4.07	143.7

¹⁾Internal pressure.

²⁾Time taken for center to reach -18°C.

Table 3-2. Internal pressure and material temperature during Frozen storage

Expt. No.	Freezing temp.(°C) and methods	Materials	Dimensions		Max.		Min.		Difference (psig)
			Weight (g)	Size (cm)	I. P. ¹⁾ (psig)	Temp. (°C)	I. P. ¹⁾ (psig)	Temp. (°C)	
1	-70, Still-air	Beef	375.0	10.0×9.5×5.0	-1.74	-62.1	-2.05	-60.0	0.34
2	-50, Air-blast		175.0	10.5×5.5×4.5	-3.46	-31.3	-6.66	-35.5	3.20
3	-40, Immersion		324.9	10.0×9.0×5.0	0.53	-26.0	-0.97	-26.8	1.50
4	-70, Still-air	Pork	527.6	11.5×10.0×7.5	-8.19	-56.8	-8.38	-57.0	0.19
5	-70, Still-air		268.6	10.0×7.0×4.5	-4.96	-57.1	-5.65	-56.0	0.69
6	-50, Air-blast		536.8	14.5×7.8×7.0	-3.05	-30.7	-4.89	-34.9	1.84
7	-50, Air-blast		254.1	12.5×8.5×3.0	-0.72	-31.6	-2.74	-34.7	2.02
8	-40, Immersion		242.4	10.0×8.5×4.5	-1.74	-62.1	-2.05	-60.0	0.31
9	-40, Immersion		162.8	12.0×8.0×2.5	-4.83	-29.8	-5.81	-29.1	0.98

¹⁾Internal pressure.

Table 3-3. Internal pressure and material temperature during thawing

Expt. No.	Freezing temp.(°C) and methods	Materials	Initial temp. (°C)	Dimensions		Max.		Min.		Differ- ence (psig)	Thawing time ²⁾ (min)
				Weight (g)	Size (cm)	I. P. ¹⁾ (psig)	Temp. (°C)	I. P. ¹⁾ (psig)	Temp. (°C)		
1	-70, Still-air	Beef	-63.3	375.0	10.0×9.5×5.0	5.34	-50.4	-11.89	-63.3	17.23	136.7
2	-50, Air-blast		-31.9	175.0	10.5×5.5×4.5	0.51	-23.3	-5.12	-31.9	5.63	61.3
3	-40, Immersion		-26.9	324.9	10.0×9.0×5.0	2.25	5.2	-14.8	-5.8	17.05	56.9
4	-70, Still-air	Pork	-57.0	527.6	11.5×10.0×7.5	2.30	-51.2	-10.48	-9.1	12.78	261.4
5	-70, Still-air		-57.0	268.6	10.0×7.0×4.5	3.81	-42.1	-4.97	-57.0	8.78	167.6
6	-40, Immersion		-27.7	242.4	10.0×8.5×4.5	0.96	-25.5	-14.3	-5.1	15.26	104.7
7	-40, Immersion		-29.3	162.8	12.0×8.0×2.5	-4.10	-18.9	-6.83	-0.96	2.73	85.0
8	-50, Air-blast		-30.7	536.8	14.5×7.8×7.0	0.87	-25.6	-10.63	2.3	11.50	77.0
9	-50, Air-blast		-30.7	254.1	12.5×7.5×3.0	3.58	-23.7	-4.78	1.0	8.36	192.4

¹⁾Internal pressure.

²⁾Time taken for center to reach +1°C.

라. 균온처리에 의한 내부압력

앞에서 살펴본 바와같이 식품의 동결중에 일어나는 내부압력은 일반적으로 식품의 종류, 크기 및 동결방법에 따라 다르며 주로 수분함량이 많고 두께가 두꺼운 식품을 급속동결하면 발생하는 내압도 크고 균열도 심하다. 따라서 동결중에 품온을 일정시간 유지하면서 단계적으로 품온을 낮추는 처리방법인 균온처리는 동결 중에 발생하는 내압을 줄이기 위하여 동결시 균온처리 및 균온처리하지 않은 우육에 있어서의 내부압력을 비교한 결과, Fig. 3-6에서 보는 바와같이 균온처리하지 않은 동결에 있어서는 급속동결시의 침지식이나 완만동결시의 정지공기식의 내부압력 변화의 경향은 동결직전에는 급격히 상승한 후 동결 초기부터 최대빙결정생성대를 통과하는 동안은 급격히 감소한 후 다시 온도가 내려감에 따라 압력변화는 약 2 psig 크기의 수준으로 증가와 감소를 반복하여 상승하는 경향을 보여 주고 있는 반면에 균온처리한 우육은 Fig. 3-8에서 보는 바와같이 균온처리하지 않은 우육의 경우와 마찬가지로 내부압력의 진행 경향은 유사하지만 동결직전에 약 6~8 psig 정도의 최고 압력을 보이다가 동결초기 이후부터 최종 동결까지 약 1~2 psig 수준으로 거의 일정하게 나타났으며, 내부압력의 크기도 1~4 psig 수준으로 균온처리하지 않은 경우에 비해 상당히 낮게 나타났다. 또한, 해동시에 있어서도 균온처리한 시료의 내부압력 크기가 균온처리하지 않은 내부압력 크기보다 상대적으로 적게 나타나며, 해동 후 -10℃ 이후에는 내부압력이 거의 0 psig 수준으로 거의 일정하게 나타났다 (Fig. 3-9). 한편, 우육 및 돈육을 대상으로 균온처리에 의한 동결시간 계산식을 측정치와 비교한 결과(Table 3-4), 시료 크기에 따라 다소 차이는 있으나 약 20~30%의 오차를 나타내었으며, $Y=1.572X-11.558(r^2=0.89)$ 의 상관관계식을 얻을 수 있었다(Fig. 3-10). 그리고 Table 3-5에서 보는 바와같이 처리조건별에 따른 동결소요시간을 살펴보면 균온처리한 시료는 균온처리를 하지 않은 것에 비하여 동결소요시간이 약 10~20% 정도 짧게 나타나 냉동창고의 운영에 있어 에너지 절약 및 경비 면에 있어 상당한 효과가 있을 것으로 여겨진다.

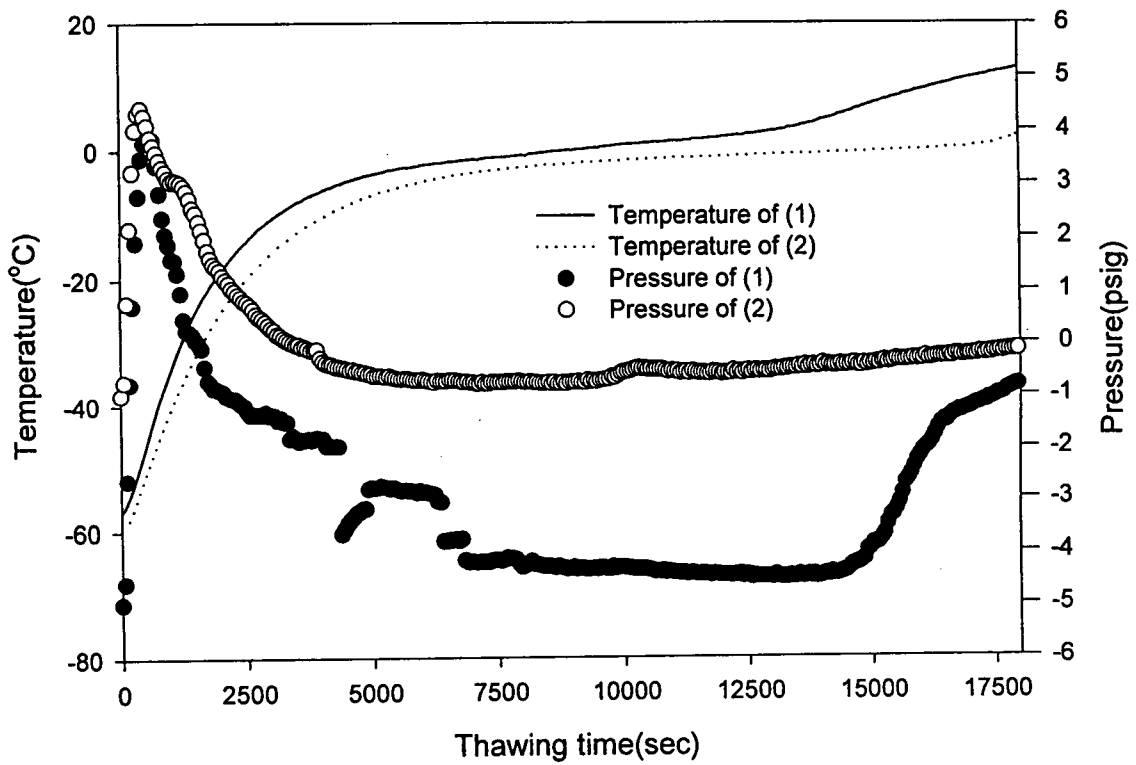


Fig. 3-9. Changes of internal pressure and temperature during thawing on frozen pork.
 (1): without thermal equalizing, (2): with thermal equalizing.

Table 3-4. Comparison between computed and measured values of freezing time by thermal equalizing

Sample	Width (m)	Thickness (m)	Average thickness ⁽¹⁾ (m)	Measured (min)	Computed ⁽²⁾ (min)				difference (%)
					1st	2nd	3rd	total	
Beef	0.105	0.095	0.09975	817.8	290.601	56.051	334.154	680.8	16.75
	0.050	0.02	0.02857	54.7	16.818	4.599	17.691	39.1	28.50
	0.090	0.05	0.06429	107.8	9.889	23.281	46.846	80.0	25.77
Pork	0.110	0.04	0.05867	147.6	47.291	19.389	27.827	94.5	35.97
	0.085	0.04	0.05440	87.4	6.429	16.671	50.657	73.6	15.61
	0.110	0.05	0.05310	109.0	5.937	15.886	49.168	71.0	34.87
	0.075	0.03	0.04286	83.8	22.471	10.347	28.414	61.2	26.93

⁽¹⁾ By equation $(=2w*d/(w+d))$, w=width, d=thickness).

⁽²⁾ By equation(3), (4) and (5).

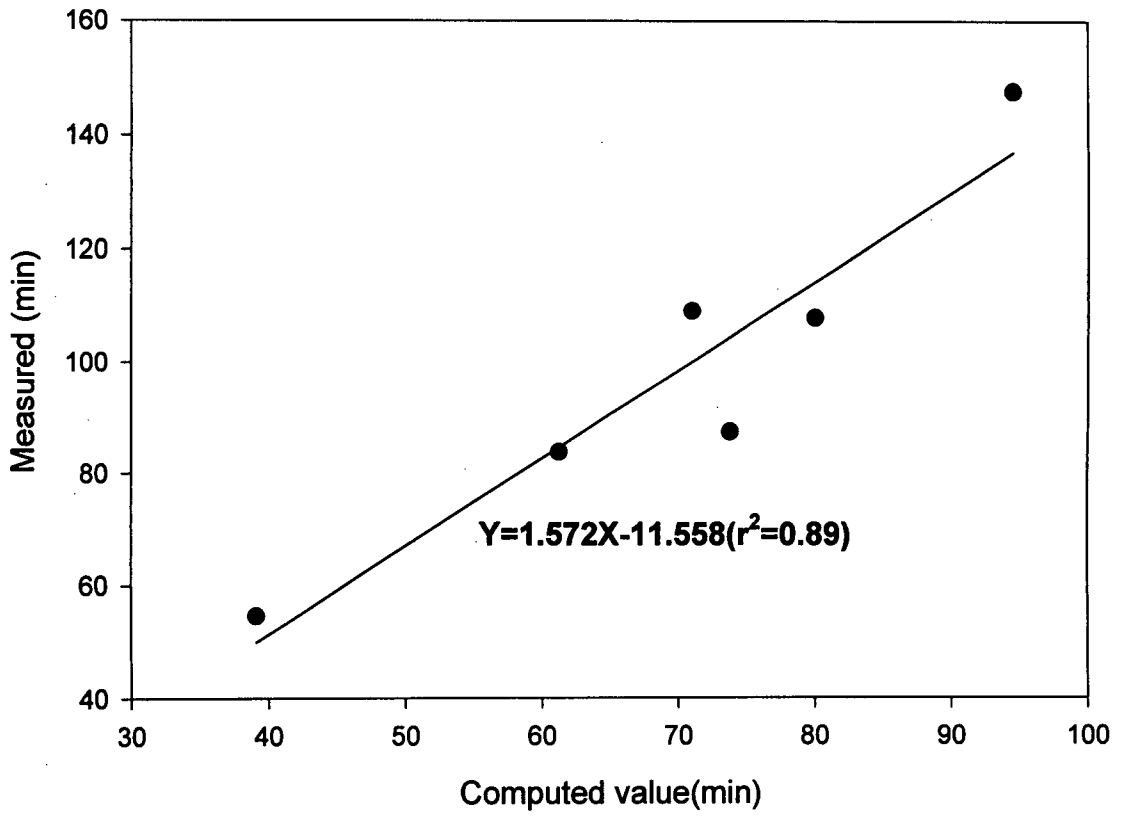


Fig. 3-10. Accuracy comparison of freezing time by thermal equalizing

Table 3-5. Comparison of freezing time between non-thermal equalizing and thermal equalizing

Sample	Initial temp.(°C)	Freezing temp. (°C) and methods	Width (m)	Thickness (m)	Average thickness ¹⁾ (m)	Freezing time(min)		difference (%)
						Thermal equalizing	Non-thermal equalizing ²⁾	
Beef	10.7	-20 Still-air	0.105	0.095	0.09975	817.8	899.83	-9.12
	13.6	-50 Air-blast	0.05	0.02	0.02857	54.7	57.87	-5.48
	20.1	-40 Immersion	0.09	0.05	0.06429	107.8	117.91	-8.57
Pork	13.1	-70 Still-air	0.11	0.04	0.05867	147.6	155.10	-4.84
	10.1	-40 Immersion	0.085	0.04	0.05440	87.4	113.19	-22.78
	7.9	-40 Immersion	0.11	0.05	0.05310	109.0	146.35	-25.52
	6.5	-50 Air-blast	0.075	0.03	0.04286	83.8	94.12	-10.96

¹⁾By equation ($=2w*d/(w+d)$, w=width, d=thickness).

²⁾Computed value by Hung & Thompson(1983).

4. 요약

식품동결에 의한 품질손상에 있어 크게 영향을 미치는 인자중의 하나가 체적변화에 의한 조직 파괴이므로 본 연구에서는 압력변환기를 사용하여 식육의 동결, 냉동냉장 및 해동시에 일어나는 내부압력을 조사하였다. 그 결과, 우육은 -20°C 에서 밀도는 $942.17\text{kg}/\text{cm}^3$ 으로, 체적은 6.33% 증가하였으며, 급속 및 완만동결시 우육의 내부압력 변화 경향은 동결 직전에 급격히 상승한 후 동결 초기부터 최대빙결정생성대를 통과하는 동안은 급격히 감소하다가 다시 온도가 내려감에 따라 압력변화는 증가와 감소를 반복하여 상승하는 경향을 보여 주었고, 동결시의 내부압력 크기는 약 8~10 psig 수준이며, 내부압력의 변화 경향은 정지공기식보다 침지식에서 약 1 psig 정도 크게 나타났다. 냉동냉장시에 일어나는 내부압력의 상하변화는 돈육의 품온차가 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 일 때, 시료중량에 따라 1.84~2.32 psig 정도의 내부압력 차가 반복적으로 발생됨을 알 수 있었다. 또한, 돈육의 해동시 내부압력은 해동 개시 후 급격히 상승하여 5분 이내에 최고압력에 도달한 이후에는 서서히 하강하였으며, 해동시에 발생한 내부압력의 값은 동결시의 내부압력 값보다도 대부분 크게 나타났다. 또한, 균온처리한 우육의 동결시 내부압력 값은 약 1~4 psig 수준으로 균온처리하지 않은 우육에 비하여 매우 적게 나타났으며, 동결소요시간도 약 10~20% 정도 짧게 나타났다.

5. 참고문헌

1. Ogawa, Y.: Studies on gape and heave of foodstuffs due to internal pressure during freezing. *Trans. of the JAR.*, 4(2), 81~92(1987)
2. Miles, C.A. and Morley, M.J.: Measurement of internal pressures and tensions in meat during freezing, frozen storage and thawing. *J. of Fd Technol.*, 12, 387~402 (1977)
3. Ogawa, Y.: Studies on gape and heave of foodstuffs due to internal pressure during freezing. *Trans. of the JAR.*, 4(3), 81~88(1987)
4. Ogawa, Y.: Studies on gape and heave of foodstuffs due to internal pressure during freezing. *Trans. of the JAR.*, 5(2), 21~32(1988)
5. Ogawa, Y.: Studies on rupture of fish body during freezing. *Trans. of the JAR.*, 13(1), 37~47(1996)
6. Hung, Y.C. and Thompson, D.R.: Freezing time prediction for slab shape foodstuffs by an improved analytical method. *J. Food Sci.*, 48, 555~560 (1983)
7. Henningson, R.W.: Thermister cryoscopy in the food industry. *Food Technol.*, 21, 28~31 (1967)
8. Creed, P.G. and James, S.J.: Heat transfer during the freezing of liver in a plate freezer. *J. Food Sci.*, 50, 285~288 (1985)
9. Jeong, J.W.: Freezing time prediction of slab shape foodstuffs by modification of plank's equation. *Ph. D. Thesis*, National Fisheries Univ. of Pusan, Korea (1989)
10. Woolrich, W.R.: Specific and latent heat of foods in the freezing zone. *ASHRAE J.*, 43~47 (1966)
11. Sanz, P.D. and Alonso, M.D. : Equations for the prediction of

thermophysical properties of meat products. *Latin American Applied Research*, **19**, 155~163(1989)

12. Ogawa, Y. and Hagura, Y.: Measurement of young's modulus and poisson's ratio of tuna fish. *Trans. of the JAR.*, **9**(3), 283~290(1992)

13. Munro, P.A.: The tensile properties of frozen and thawed lean beef. *Meat Science*, **8**, 43~61(1983)

14. Grujic, R., Petrovic, L., Pikula, B. and Amidzic, L.: Definition of the optimum freezing rate. *Meat Science*, **33**, 301~318(1993)

제 2 절 균온처리 동결에 의한 식육의 저장중 품질변화

1. 서론

식품 동결은 식품에서 열을 빼앗아 식품 내의 수분을 액체에서 고체로 상변화시키는 방법으로 장기보존을 위한 최선의 방법중의 하나이지만 식육의 경우 냉동냉장시 드립발생, 단백질 변성 및 지방산화 등을 초래하므로써 품질을 저하시키게 된다. 특히, 식육의 변성과 연관된 생화학적 반응은 -20°C 이상의 동결온도에서도 액상으로 잔존하는 식육 내에 있는 수분 때문에 일시적으로 정지되거나 또는 감소되지만 저장기간의 경과에 따라 점차적으로 진행이 지속된다. 이와 더불어 물리적 품질손상에 있어 크게 영향을 미치는 인자 중의 하나가 급속한 온도강하에 따른 내부압력 발생으로 인한 조직파괴로 이를 최소화하는 방안으로 동결중에 일시적으로 온도조건을 변화시켜 피냉각물의 품온을 균일하게 하여 내부압력을 분산시키는 방안이 제시되고 있다. 이와같이 냉동육의 품질보존을 위한 연구는 국내외적으로 꾸준히 진행되고 있으나 지금까지 주로 동결장치 내에서의 저장기간에 따른 물리화학적 변화와 동결속도에 따른 품질 및 조직학적 변화와 빙결정의 크기 등에 관한 연구가 대부분으로, 동결온도 및 냉동냉장의 온도 변동에 의한 식육의 품질특성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 동결과정 중의 조직파괴에 의한 품질저하를 최소화하기 위한 방안으로 균온처리에 의한 동결 및 다양한 동결방법에 따른 저장중의 품질변화와 저장온도의 상하변동을 단시간에 되풀이하므로써 변동온도와 횟수에 따른 품질변화에 대하여 비교 검토하였다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 실험에 사용한 우육 및 돈육은 도살후 24시간 경과한 등심근을 축협지매장(경기도 성남)에서 구매하여 polypropylene포장지에 넣어 5℃ 온도에서 1일간 보관한 것을 일정 크기로 절단하여 동결 및 냉동냉장 실험에 사용하였다.

나. 동결방법

시료의 동결방법은 Table 3-6과 같이, 수분증발 및 오염 방지를 위하여 동결할 시료를 염화비닐수지(유니랩, (주)서통)로 포장한 다음 5℃에서 예냉처리하여 송풍식 및 정지공기식 동결은 2원냉동시스템의 초저온동결고(모델: SW-UF400, 삼원냉열 ENG.)를 사용하여 고내(유효면적: L1,850×W850×H980 mm) 중심부에 설치한 트레이 위에 시료를 얹고 0~-50℃범위에서 온도조절기와 송풍량으로 온도를 조절하도록 하였고, 침지식 동결은 프로필렌글리콜을 사용하여 -40℃까지 동결하였다. 그리고 균온처리 동결은 송풍식(송풍속도 1.14 cm/h)에서 품온이 $0\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, $-10\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 및 $-20\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 3단계에서 각각 6시간 동안 행하였다. 이 때의 품온 측정은 K-type의 0.3 mm 동-콘스탄탄 열전대를 사용하여 시료의 기하학적 중심부에 부착하여 Hydra data acquisition(모델: 2625A, Fluke, USA)를 사용하여 연속 측정하였다.

다. 동결저장온도의 상하변동

동결저장온도의 상하변동은 품온을 -20℃까지 급속동결시킨 시료를 1일 경과후, 우육은 $-5^{\circ}\text{C}\rightarrow-10^{\circ}\text{C}\rightarrow-15^{\circ}\text{C}$ (시료 B-1) 및 $-15^{\circ}\text{C}\rightarrow-5^{\circ}\text{C}\rightarrow-10^{\circ}\text{C}$ (시료 B-2)로, 돈육은 $-0^{\circ}\text{C}\rightarrow-10^{\circ}\text{C}\rightarrow-15^{\circ}\text{C}$ (시료 P-1), $-15^{\circ}\text{C}\rightarrow-10^{\circ}\text{C}\rightarrow-0^{\circ}\text{C}$ (시료 P-2) 및 $-10^{\circ}\text{C}\rightarrow-0^{\circ}\text{C}\rightarrow-15^{\circ}\text{C}$ (시료 P-3)로 품온을 각각 상승 또는 강하시킨 후, 다시 품온을 -20℃로 내리면서 변동시켰다. 이를 되풀이하여 온도상하 변동의 횟수를

각각 5, 10, 15 및 20회 실시하였고, 품온의 상하변동은 1일 1회씩 실시하였다.

라. 빙결정 및 조직 관찰

조직학적 조사는 동결조직 절편 제작법과 일반적인 파라핀 조직 제작법의 2가지 방법으로 실시하였다. 먼저, 동결조직은 40% formaldehyde 100 ml, 증류수 900 ml, 10% CaCl₂로 제조한 10% formal calcium 용액에 시료를 넣어 4℃에서 18시간 동안 조직을 고정시킨 다음, 흐르는 수돗물에 행군 후 4℃에서 18시간 동안 gum sucrose solution (gum acacia 2g, sucrose 60g, 증류수 200 mL를 혼합한 수용액)에 조직을 방치한 다음, 물기를 제거하여 cryostat microtome (모델; Reichert-855, Germany)를 사용, 챔버의 온도를 -15℃하에서 4 μ m의 동결조직 절편을 제작하여 광학현미경(Zeiss Axioskop, Germany)하에서 관찰하였다. 그리고, 파라핀 조직은 각각의 실험구에서 동결된 조직을 carnoy용액(순수알콜 60ml, chloroform 30ml, acetic acid 10ml로 제조)에 시료를 넣어 0℃에서 18시간 고정시킨 후, absolute alcohol로 세척하여 다시 순수알콜에 넣어서 3~5℃, 24시간 방치한 것을 파라핀에 봉입, 로타리식 마이크로톰 (Reichert-Jung 2040, Germany)을 사용, 5 μ m의 조직 절편을 제작하여 hematoxylin-eosin 염색액에 염색하여 조직을 관찰하였다.

마. 이화학적 성분분석

냉동된 일정량의 시료를 채취하여 약 3시간 동안 상온해동하여 일반성분은 A.O.A.C.법으로, pH는 pH meter(No. 345, Metter Delta, UK.), 휘발성염기태 질소(Volatile basic nitrogen: VBN)는 Conway unit를 이용한 미량확산법, TBA(2-thiobarbituric acid)값은 우육에서는 Turner 변형법으로, 돈육은 Salih법으로, 그리고 drip 손실율은 약 10g씩 냉동 처리된 시료의 무게를 먼저 측정한 뒤 약 3시간 상온에서 해동한 후 유출된 drip을 여과지를 이용하여 완전히 제거한 후 무게를 측정하여 그 무게 차로써 손실된 drip양을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 동결조건별에 따른 빙결정 및 조직 관찰

일반적으로 동결시 품온의 변화는 동결시간의 함수로써 완만동결에서는 동결시간이 길고 급속동결시에는 짧게 나타나므로 Table 3-6에서 보는 바와같이 동결속도의 변화에 따라 빙결정의 크기 및 위치, 조직 등에 영향을 미치게 된다. 동결속도에 따른 동결 우육을 살펴본 결과, Fig. 3-11에서 보는 바와같이 -20°C 의 정지공기식에서 동결속도 0.66 cm/h 로 동결한 경우에는 근섬유조직 내의 수용성 물질이 서서히 동결하므로써 농축에 의한 조직의 탈수 때문에 형태가 찌그러지거나 불규칙하게 균열이 생기게 된다. 그리고 동결속도 1.14 cm/h 의 -40°C 송풍식에서 동결한 경우에는 평균크기 $33.0\ \mu\text{m}$ 의 빙결정이 조직내에 생성되며, 동결속도 1.34 cm/h 의 침지식에서도 조직파괴는 약간 일어남을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 Gawwad와 Rahelic 등이 -10°C 와 -22°C 에서 동결한 beef의 근조직에서 유사한 내용을 보고한 바와 같이, 온도가 낮아짐에 따라 생성된 빙결정에 의해 부피팽창이 일어나 근섬유질을 밀어내므로써 근섬유질 내의 myofibril은 압축 또는 균열에 의해 변형되는 것으로 알려져 있다. 그리고 특정 동결시간(t_c)에 따른 빙결정의 평균 크기를 측정한 결과, Fig. 3-12와 같이 평균 직경 $D(\mu\text{m})=4.089+26.88\log t_c$ ($r^2=0.913$)으로 계산되었고, 이러한 경향은 동결시간의 증가에 따라 빙결정의 크기는 선형적으로 비례함을 알 수 있었다. 즉, 동결속도가 빠른 침지식에서는 빙결정의 크기는 비교적 적은 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 수준이며, 동결속도가 느린 송풍식이나 정지공기식에서는 $30\sim 55\ \mu\text{m}$ 수준으로 나타났다. 이는 Bevilacqua 등이 보고한 빙결정 형성의 위치와 크기를 characteristic freezing time(t_c)과의 관계에서 살펴보면, 일반적으로 식육은 t_c 가 23분 이내의 경우에 빙결정은 세포내에서 형성된다고 한다. 따라서 본 연구에서는 Table 3-6에서 보는 바와같이 t_c 가 37분에서 78분사이(동결속도: $1.14\sim 2.26\text{cm/h}$)에서는 빙결정이 조직내 또는 조직내외에서 형성되며, 동결속도 $0.39\sim 0.66\text{cm/h}$, t_c

Table 3-6. Average diameter of ice crystals in samples frozen under different freezing conditions

Freezing condition	x/L	Freezing time(min)		Freezing rate (cm/h)	D (μm)	Location of crystals
		t_c	t_f			
$T_i = 17.0^\circ\text{C}$ $T_a = -20.0^\circ\text{C}$ $L = 6.5\text{cm}$	0.05	43	82	1.20	31.4	Intercellular
	0.20	75	-		32.3	
$T_i = 15.0^\circ\text{C}$ $T_a = -20.0^\circ\text{C}$ $L = 6.7\text{cm}$	0.45	142	245	0.39	33.9	Intercellular
$T_i = 16.4^\circ\text{C}$ $T_a = -20.0^\circ\text{C}$ $L = 5.8\text{cm}$	0.40	125	-	0.66	38.2	Intercellular
$T_i = 17.5^\circ\text{C}$ $T_a = -20.0^\circ\text{C}$ $L = 7.1\text{cm}$	0.50	55	178 ¹⁾	1.34	42.7	Intercellular
					39.0	Intracellular
$T_i = 13.3^\circ\text{C}$ $T_a = -40.0^\circ\text{C}$ $L = 4.5\text{cm}$	0.50	78	197	1.14	37.9	Intercellular
					33.0	Intracellular
$T_i = 9.6^\circ\text{C}$ $T_a = -40.0^\circ\text{C}$ $L = 4.9\text{cm}$	0.50	37	105	2.26	30.0	Intercellular
					28.5	Intracellular

T_i : Initial temperature of beef ($^\circ\text{C}$).

T_a : Temperature of the refrigerant medium ($^\circ\text{C}$).

L: Thickness (cm).

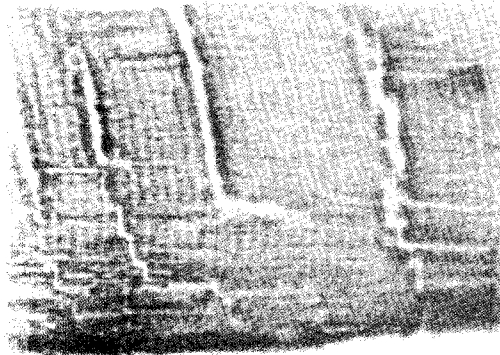
x: Measured position (cm).

t_c : Characteristic freezing time defined as the time necessary for a point to pass from -1°C to -7°C (min).

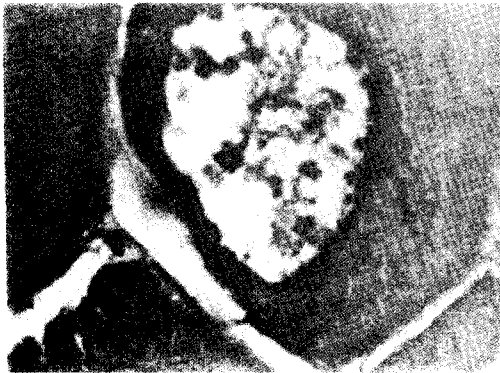
t_f : Final freezing time at -18°C .

D: Average diameter of ice crystals (μm).

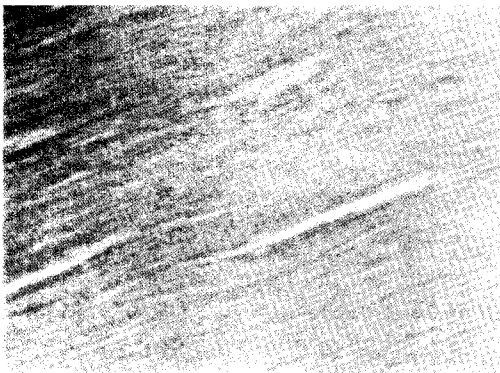
¹⁾Final freezing time at -15°C .



(A)



(B)



(C)

Fig. 3-11. Cross-sections of frozen beef by freezing method ($\times 1,000$)

A: Still-air freezing at -20°C , 0.66 cm/h, B: Air blast freezing at -40°C , 1.14 cm/h,
C: Immersion freezing at -20°C , 1.34 cm/h.

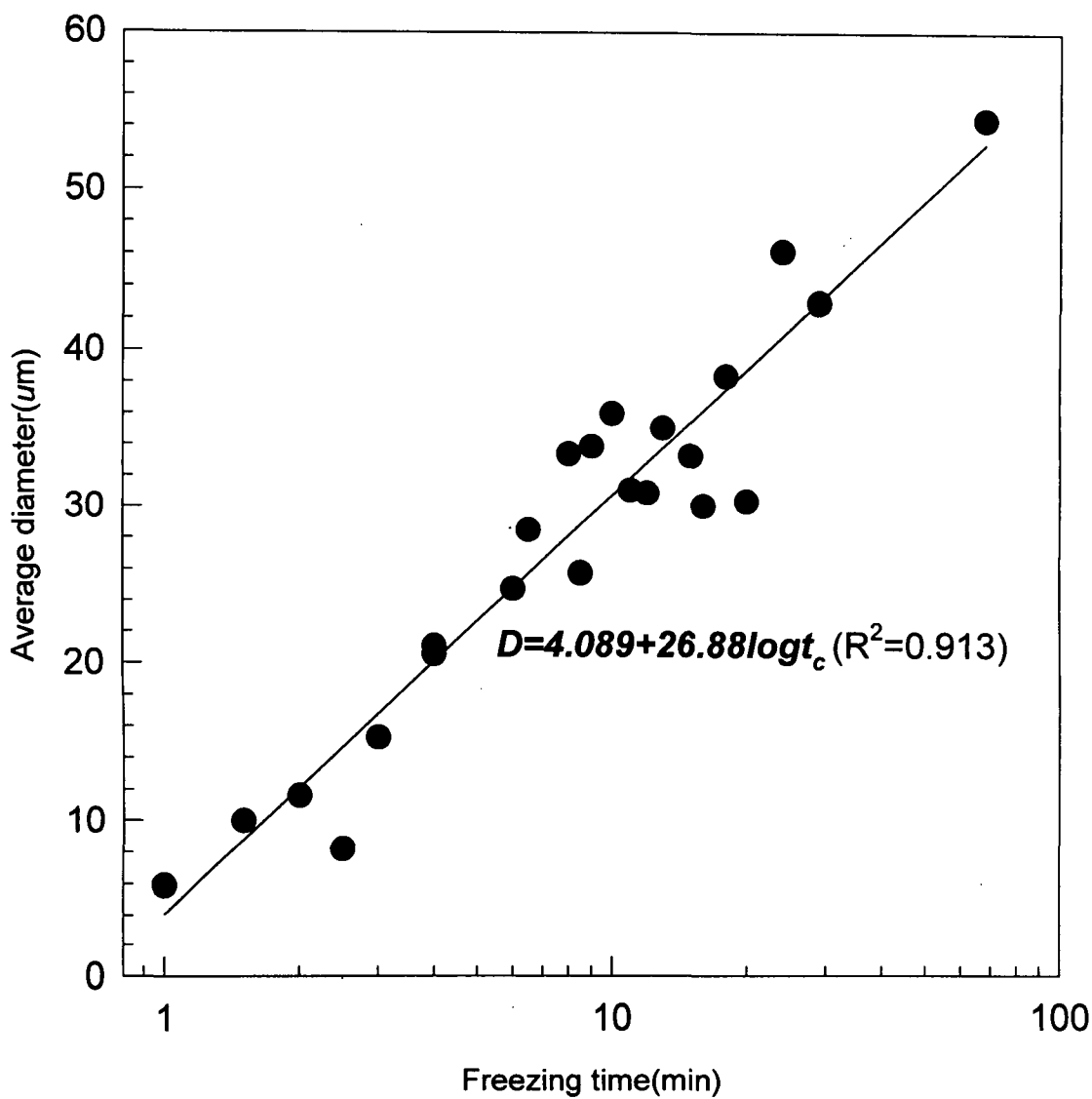


Fig. 3-12. Average diameters of ice crystals(D) as a function of characteristic freezing time(t_c) on beef.

가 125분 이상에서는 빙결정이 조직외에서 형성됨을 볼 수 있었다.

나. 동결방법에 따른 저장중 품질변화

동결처리 조건별에 따른 동결육의 저장중 품질을 살펴보기 위해 drip loss, pH, 및 선도를 판정하기 위한 지표로서 휘발성염기태질소(volatile basic nitrogen: VBN)와 지방의 산패 정도를 살펴보기 위해 thiobarbituric acid (TBA)를 분석한 결과를 Table 3-7 및 3-8에 나타내었다.

먼저, 동결방법에 따른 드립손실율을 측정된 결과를 Table 3-7에서 보면, 우육에 있어 동결속도가 느린 정지공기식으로 처리한 시료Ⅱ는 저장 초기부터 타 처리구에 비해 계속 높게 나타나 저장 180일째 가장 많은 20.48%로, 동결속도가 비교적 빠른 침지식 동결 시료Ⅲ은 저장 120일째 9.31%, 균온처리한 시료Ⅳ는 저장 140일째 9.38%로 나타났으며, 저장 200일 동안에 있어 평균 드립손실율도 시료Ⅲ 및 Ⅳ에서 각각 6.54% 및 7.63%으로 시료Ⅱ의 9.61%에 비해 적게 나타났다. 그리고 돈육의 경우는 Table 3-7에서 보는 바와같이 우육에 비해 상대적으로 드립손실량이 적게 나타났으나 송풍식으로 처리한 시료Ⅰ에서 저장 40일째 가장 많은 7.39%로 시료Ⅲ 및 Ⅳ의 평균 드립손실량 3.40% 및 3.99%에 비해 상당히 많게 나타났다. 그리고 우육 및 돈육의 처리조건에 따라 pH 변화는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았으나 저장기간이 경과함에 따라 초기에는 다소 증가하다가 저장 100일 이후부터는 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Jacobs와 Sebranek의 보고에 의하면 식육은 냉동저장 초기에는 pH가 증가하다가 감소하는 경향은 동결과정 및 냉동냉장중 공정점이 높은 산성염과 알칼리염이 석출되어 단백질 및 이온물질과의 반응 등에 의한 것으로 소개되고 있다.

한편, 저장기간에 따른 선도 지표로서 VBN을 분석한 결과, 우육에 있어 시료Ⅰ 및 Ⅲ은 저장 180일 경과 이후, 시료Ⅱ는 저장 160일 경과 이후 20 mg% 이상으로 나타난 반면에 균온처리한 시료Ⅳ는 저장 200일째 19.63 mg%로 타 동결방법에 비해 다소 양호하게 나타났다. 또한 돈육에 있어서도 저장 180일째

Table 3-7. Changes of chemical composition during storage of frozen beef by various freezing methods

Treatment		Storage duration(day)										
condition		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
Drip loss(%)	I	5.10	6.30±1.20	6.18±1.86	5.18±1.09	6.43±1.97	6.28±2.01	10.25±3.46	8.08±2.65	9.76±3.05	8.29±2.45	9.65±2.15
	II	±0.95	6.81±1.33	7.53±1.23	7.17±1.54	9.74±1.25	7.95±1.98	10.59±2.87	4.46±1.87	15.37±1.80	20.48±4.50	10.54±1.25
	III		6.01±0.98	3.42±0.51	6.53±1.38	7.63±0.98	6.05±1.65	9.31±2.36	3.04±2.50	7.02±2.16	8.74±1.97	9.15±1.85
	IV		6.63±0.87	7.68±1.03	7.88±1.33	6.12±1.25	9.34±2.13	7.02±2.49	9.38±2.10	9.15±2.78	8.07±1.96	7.51±1.45
pH	I	5.68	5.67±0.00	5.74±0.01	5.90±0.01	5.64±0.01	6.00±0.01	5.49±0.00	5.57±0.00	5.65±0.04	5.74±0.01	5.63±0.01
	II	±0.08	5.77±0.01	5.76±0.01	5.69±0.00	5.94±0.01	5.76±0.02	5.41±0.00	5.56±0.01	5.35±0.00	5.40±0.01	5.44±0.02
	III		5.83±0.00	5.72±0.01	5.76±0.01	5.74±0.01	5.72±0.01	5.71±0.01	5.61±0.03	5.48±0.00	5.53±0.01	5.60±0.01
	IV		5.66±0.00	5.74±0.01	5.68±0.01	5.60±0.01	5.69±0.02	5.53±0.01	5.61±0.01	5.50±0.01	5.63±0.00	5.64±0.01
VBN (mg%)	I	2.80	2.81±0.00	6.94±0.00	11.01±1.92	13.93±0.00	12.29±1.93	13.77±0.00	13.66±0.00	18.06±1.97	20.86±1.87	21.02±1.98
	II	±0.00	4.15±1.98	8.29±0.00	12.45±1.96	16.72±0.00	16.32±0.00	18.11±1.97	18.02±1.96	20.81±1.97	23.77±1.91	26.38±1.97
	III		2.83±1.97	6.87±0.00	9.78±1.92	14.03±0.00	13.81±0.00	15.20±1.96	13.89±0.00	16.75±0.00	20.99±1.89	21.78±0.00
	IV		2.77±2.12	4.20±1.98	6.92±0.00	10.98±0.00	12.32±1.94	13.85±0.00	13.90±0.00	16.61±0.00	19.11±0.00	19.63±0.00
TBA (mg/kg)	I	0.152	0.158±0.01	0.176±0.02	0.198±0.01	0.203±0.01	0.214±0.01	0.219±0.00	0.232±0.00	0.237±0.00	0.240±0.01	0.248±0.01
	II	±0.00	0.173±0.00	0.195±0.01	0.201±0.02	0.217±0.01	0.226±0.02	0.230±0.02	0.240±0.02	0.239±0.02	0.242±0.00	0.251±0.00
	III		0.167±0.00	0.188±0.00	0.189±0.02	0.211±0.01	0.217±0.01	0.221±0.01	0.228±0.00	0.239±0.01	0.244±0.00	0.247±0.01
	IV		0.152±0.01	0.187±0.01	0.185±0.01	0.197±0.01	0.207±0.02	0.214±0.00	0.215±0.01	0.235±0.00	0.238±0.01	0.243±0.00

I: wrapping → precooling at 5℃ → freezing at -40℃ by air-blast freezing method.

II: wrapping → precooling at 5℃ → freezing at -40℃ by still-air freezing method.

III: wrapping → precooling at 5℃ → freezing at -40℃ by immersion freezing method.

IV: wrapping → precooling at 5℃ → thermal equalizing freezing (0℃→-10℃→-20℃→-40℃).

Table 3-8. Changes of chemical composition during storage of frozen pork by various freezing methods

Treatment		Storage duration(day)										
condition		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
Drip loss(%)	I	2.49	3.88±1.54	7.39±0.98	4.97±1.05	3.83±0.97	2.95±0.24	4.80±1.15	5.92±0.98	4.26±1.01	2.09±0.54	2.88±0.85
	II	±0.80	6.39±0.97	7.35±0.54	4.47±1.09	7.59±0.85	5.39±0.95	3.31±0.89	2.46±0.74	4.41±0.89	5.59±0.27	9.85±1.45
	III		2.96±0.23	4.16±1.04	2.79±0.05	2.46±1.20	5.05±0.84	3.02±0.79	4.80±0.25	3.29±0.94	1.88±0.35	4.52±1.00
	IV		3.58±0.69	5.08±0.87	2.36±0.35	3.89±0.86	4.90±0.86	4.75±0.54	5.11±0.45	4.18±0.79	1.61±0.25	5.97±0.25
pH	I	5.99	5.68±0.04	5.67±0.00	5.96±0.02	5.62±0.01	6.08±0.01	5.68±0.04	5.60±0.02	5.92±0.01	5.73±0.02	5.40±0.01
	II	±0.01	5.62±0.01	6.07±0.00	5.95±0.01	5.62±0.03	5.82±0.00	6.13±0.03	5.78±0.01	6.08±0.01	5.86±0.02	5.79±0.00
	III		5.95±0.00	6.26±0.02	5.66±0.02	5.62±0.00	5.78±0.00	5.73±0.02	5.64±0.01	5.77±0.01	5.57±0.02	5.39±0.02
	IV		5.52±0.00	6.24±0.00	5.64±0.01	5.68±0.01	5.69±0.00	5.65±0.01	5.62±0.00	5.72±0.01	5.46±0.03	5.37±0.03
VBN (mg%)	I	2.78	5.52±0.00	5.53±0.00	6.95±1.97	11.16±0.02	15.29±1.96	16.65±1.93	18.06±2.03	19.54±0.00	22.53±0.00	27.85±0.00
	II	±0.00	4.18±1.97	8.23±0.00	9.48±0.00	12.42±0.00	16.68±0.00	18.02±1.94	18.10±1.97	19.50±0.00	22.32±0.00	29.05±1.96
	III		4.20±1.98	5.43±0.00	5.95±1.97	9.74±1.97	15.30±1.97	15.20±1.95	16.64±0.00	18.04±1.96	21.11±1.99	27.87±0.00
	IV		2.80±0.00	4.11±0.00	9.80±1.98	11.23±0.00	14.35±1.97	13.90±0.00	15.23±1.96	16.66±0.00	19.65±0.00	25.18±1.98
TBA (mg/kg)	I	0.126	0.162±0.01	0.225±0.02	0.231±0.02	0.237±0.01	0.261±0.02	0.285±0.01	0.261±0.00	0.289±0.02	0.301±0.01	0.315±0.01
	II	±0.01	0.156±0.01	0.225±0.01	0.235±0.02	0.249±0.01	0.264±0.02	0.270±0.02	0.279±0.02	0.309±0.02	0.311±0.01	0.306±0.01
	III		0.192±0.01	0.228±0.01	0.227±0.01	0.228±0.01	0.240±0.01	0.261±0.01	0.270±0.00	0.273±0.01	0.287±0.01	0.297±0.01
	IV		0.216±0.01	0.219±0.01	0.217±0.01	0.219±0.01	0.236±0.02	0.249±0.01	0.252±0.00	0.265±0.02	0.278±0.01	0.288±0.01

I: wrapping → precooling at 5℃ → freezing at -40℃ by air-blast freezing method.
 II: wrapping → precooling at 5℃ → freezing at -40℃ by still-air freezing method.
 III: wrapping → precooling at 5℃ → freezing at -40℃ by immersion freezing method.
 IV: wrapping → precooling at 5℃ → thermal equalizing freezing (0℃→-10℃→-20℃→-40℃).

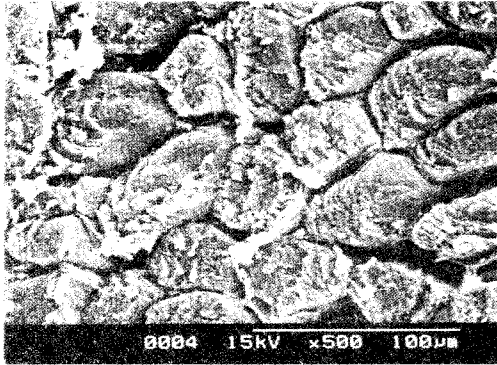
19.65 mg%로 타 동결방법에 비해 약 40일 이상 저장성이 높음을 알 수 있었다. 그리고 동결방법에 따른 저장중의 지방질 산패에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각 처리 시료의 TBA값을 분석한 결과, 우육은 균온처리한 시료Ⅳ를 제외한 타 처리구에서는 저장 초기 0.152 mg/kg에서 저장 80일째 0.200 mg/kg으로 증가하므로써 균온처리한 시료Ⅳ가 다소 양호한 결과를 보였으나 저장 200일째까지 동결방법에 관계없이 거의 유사한 값을 나타내었다. 또한, 돈육에 있어서도 균온처리한 처리한 시료Ⅳ가 타 시료에 비해 저장 200일 째까지 가장 변화가 느리다는 것을 알 수 있었다.

그리고, 동결방법에 따른 우육 조직을 관찰한 결과는 Fig. 3-13에서 보는 바와 같이 균온처리한 시료Ⅳ는 침지식 동결 시료Ⅲ에 비하여 조직사이의 간격도 조밀하게 구성되어 있을 뿐만아니라 근섬유질도 쭈그러지지 않고 평행으로 이루어져 있어 균온처리에 의한 동결방법이 타 동결방법에 비하여 동결시에 발생하는 내부압력을 상당히 억제시킬 수 있음을 짐작할 수 있다.

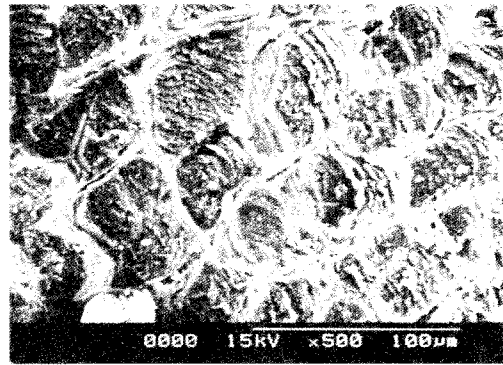
다. 동결저장온도의 상하변동이 품질에 미치는 영향

온도의 상하변동은 -20°C 동결후 1일간 저장된 시료를 처리조건별에 따라 6시간 간격으로 품온을 상승 또는 강하시킨 후, 다시 품온을 -20°C 로 내리면서 변동시켰다. 이를 되풀이하여 온도상하 변동의 횟수를 각각 5, 10, 15 및 20회 실시하였다.

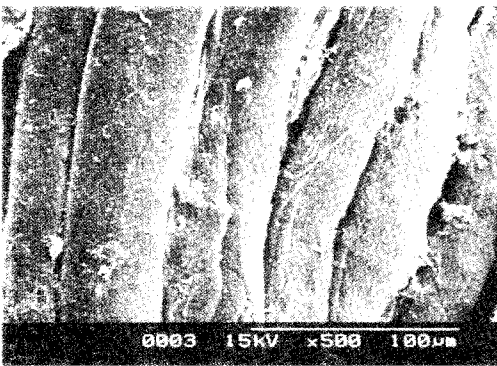
그 결과, 우육에 있어서는 Table 3-9에서 보는 바와같이 온도변동 횟수가 증가할수록 pH 및 수분함량은 뚜렷한 변화가 없었으나 드립손실율, VBN 및 TBA값은 온도 변동횟수가 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보여 주었다. 그리고 온도변동조건이 일정한 패턴 B-1($-5^{\circ}\text{C} \rightarrow -10^{\circ}\text{C} \rightarrow -15^{\circ}\text{C}$)의 경우가 일정치 않은 패턴 B-2 ($-15^{\circ}\text{C} \rightarrow -5^{\circ}\text{C} \rightarrow -10^{\circ}\text{C}$)에 비하여 품질변화가 다소 적음을 볼 수 있었다. 그리고 돈육의 경우도 Table 3-10에서 보는 바와같이 우육의 경우와 마찬가지로 온도변동 조건별에 따라 변동횟수가 증가할수록 pH 및 수분함량은



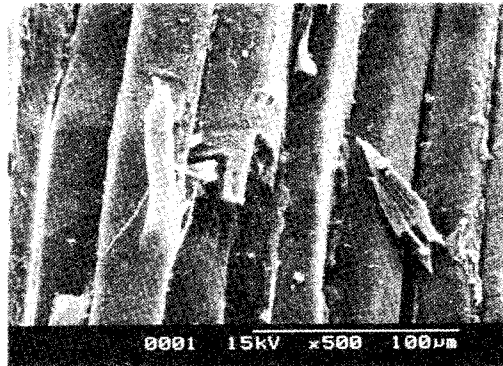
(A-1)



(B-1)



(A-2)



(B-2)

Fig. 3-13. (A-1) Cross-section of beef frozen at -40°C by immersion freezing method
(A-2) Longitudinal section of beef frozen at -40°C by immersion freezing method.
(B-1) Cross-section of beef frozen by thermal equalized freezing method.
(B-2) Longitudinal section of beef frozen by thermal equalized freezing method.

Table 3-9. Changes in quality of frozen beef with storage temperature fluctuation

Fluctuation condition	Frequency of fluctuation (times)	Drip loss (%)	pH	Moisture content (%)	VBN (mg%)	TBA (mg/kg)
B-1 ¹⁾	0	-	5.46±0.04	68.98±0.40	4.20±1.98	0.126±0.00
	5	5.06±0.45	5.45±0.01	74.13±0.08	6.91±1.95	0.167±0.00
	10	9.77±0.99	5.80±0.01	70.91±0.01	6.97±1.99	0.166±0.00
	15	7.96±0.56	5.78±0.01	74.67±0.04	9.56±1.93	0.183±0.00
	20	8.61±1.05	5.55±0.01	74.08±0.97	9.78±1.97	0.199±0.00
B-2 ²⁾	0	-	5.46±0.04	68.98±0.40	4.20±1.98	0.126±0.00
	5	5.41±0.78	5.44±0.01	72.85±0.93	5.53±0.00	0.164±0.00
	10	6.12±0.35	6.07±0.00	75.27±1.34	6.87±1.94	0.172±0.00
	15	7.25±0.59	5.76±0.02	74.62±3.37	11.10±0.00	0.199±0.00
	20	10.27±1.45	5.51±0.01	71.60±1.56	11.18±0.00	0.228±0.00

¹⁾frozen at -20℃ → -5℃ → -10℃ → -15℃ → storage at -20℃.

²⁾frozen at -20℃ → -15℃ → -5℃ → -10℃ → storage at -20℃.

Table 3-10. Changes in quality of frozen pork with storage temperature fluctuation

Fluctuation condition	Frequency of fluctuation (times)	Drip loss (%)	pH	Moisture content (%)	VBN (mg%)	TBA (mg/kg)
P-1 ¹⁾	0	-	5.99±0.01	75.96±0.17	2.78±0.00	0.126±0.01
	5	5.15±0.54	5.95±0.00	76.18±0.19	4.10±1.94	0.180±0.02
	10	8.31±0.51	5.43±0.00	76.47±0.01	6.81±1.92	0.204±0.01
	15	3.86±0.62	5.51±0.00	75.06±0.05	8.27±0.00	0.246±0.01
	20	10.96±2.30	5.64±0.01	73.74±0.54	8.19±0.00	0.237±0.01
P-2 ²⁾	0	-	5.99±0.01	75.96±0.17	2.78±0.00	0.126±0.01
	5	4.91±0.48	6.14±0.01	75.62±0.57	2.74±0.00	0.189±0.00
	10	6.49±0.69	5.85±0.01	76.09±1.59	5.40±0.00	0.213±0.01
	15	6.17±0.83	6.42±0.01	73.57±0.03	5.58±0.00	0.213±0.01
	20	13.31±1.94	5.93±0.01	75.01±0.28	8.12±0.00	0.231±0.01
P-3 ³⁾	0	-	5.99±0.01	75.96±0.17	2.78±0.00	0.126±0.01
	5	3.40±0.73	5.74±0.01	74.68±0.54	2.73±0.00	0.204±0.01
	10	9.90±0.96	5.51±0.00	73.87±0.39	6.89±1.94	0.237±0.01
	15	10.09±1.76	5.68±0.04	74.36±0.30	12.36±1.94	0.255±0.01
	20	6.77±1.05	5.73±0.00	75.49±0.11	13.84±0.00	0.249±0.01

¹⁾frozen at -20℃ → 0℃ → -10℃ → -15℃ → storage at -20℃.

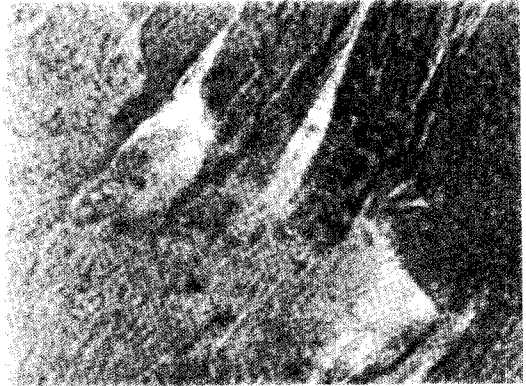
²⁾frozen at -20℃ → -15℃ → -10℃ → 0℃ → storage at -20℃.

³⁾frozen at -20℃ → -10℃ → 0℃ → -15℃ → storage at -20℃.

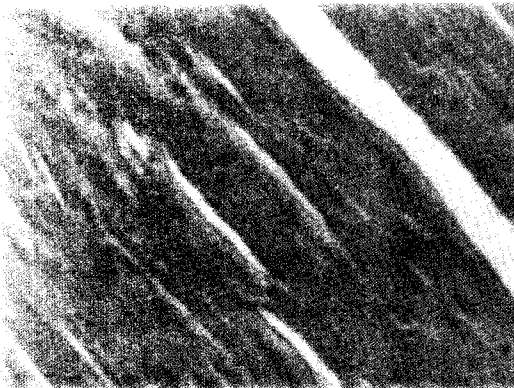
뚜렷한 변화가 없었으나 드립손실율, VBN 및 TBA값은 온도 변동횟수가 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보여 주었다. 이러한 경향은 변동횟수 10회 때까지는 온도변동 조건별에 따른 차이가 거의 없으나 변동횟수 15회째부터 온도변동조건이 일정치 않은 패턴 P-3(-10℃ →0℃→-15℃)에 비하여 일정한 패턴인 P-1과 P-2의 경우가 VBN 및 TBA값에서 양호하게 나타났으며, 그 중에서도 패턴 P-2(-20℃→-10℃→0℃)가 패턴 P-1(0℃→-10℃→-20℃)보다 다소 양호함을 보여 주었다. 한편, 온도변동(P-2; -20℃→-10℃→0℃)에 따른 돈육 조직을 관찰한 결과, Fig. 3-14에서 보는 바와같이 온도변동횟수가 많을수록 점차적으로 조직의 파괴에 의해 녹아 있는 수용액이 뭉쳐서 재빙결되므로써 덩어리상의 형태를 구성하거나 조직이 불균일하게 찢어지는 현상을 볼 수 있었다.



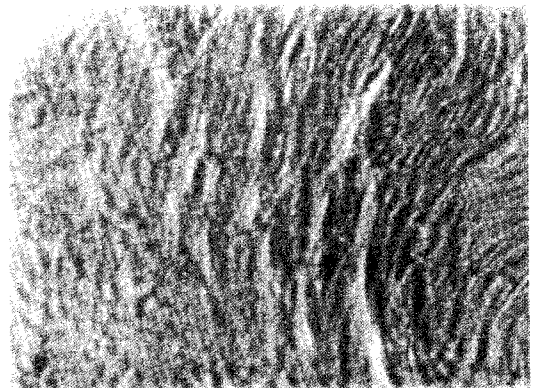
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 3-14. Cross-sections of frozen pork by frequency of temperature fluctuation¹⁾ ($\times 1,000$).

(A); 20 times, (B); 15 times, (C); 10 times, (D); 0 times

¹⁾ P-2 : $-20^{\circ}\text{C} \rightarrow -10^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$

4. 요약

균온처리 및 다양한 동결방법에 따른 동결식육의 조직과 냉동냉장 중의 품질변화를 비교 검토한 결과, 동결속도가 0.39~0.66 cm/h 일 때, 빙결정의 크기는 30~50 μm 수준이며 조직은 찌거러지거나 불규칙한 균열이 발생하였으며, 동결속도가 1.14~2.26 cm/h의 경우는 빙결정 크기가 10~30 μm 수준으로 주로 조직내 또는 조직내외에 생성되며 조직파괴는 미세하게 일어남을 보여 주었으며, 특정동결시간(t_c)에 따른 빙결정의 평균직경(D)는 $D(\mu\text{m}) = 4.089 + 26.88 \log t_c$ ($r^2=0.913$)의 상관관계를 나타내었다. 동결방법에 따른 드립손실율은 우육의 경우 정지공기식으로 처리한 시료는 타 처리구에 비해 계속 높게 나타났으며, 저장 200일 동안에 있어 평균 드립손실율도 침지식 동결시료 및 균온처리 동결시료에서 각각 6.54% 및 7.63%으로 정지공기식 동결시료의 9.61%에 비해 적게 나타났으며, 돈육은 우육에 비해 상대적으로 드립손실량이 적게 나타났으나 송풍식으로 처리한 시료에서 저장 40일째, 7.39%로 가장 높게 나타났다. 동결 우육 및 돈육의 pH 변화는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았으며, VBN 및 TBA값에 있어서는 균온처리한 처리한 시료가 완만 및 급속동결 처리한 타 시료에 비해 저장 200일 까지 가장 변화가 없었다. 동결저장온도의 상하변동에 있어서는, 온도변동 횟수가 증가할수록 pH 및 수분함량은 뚜렷한 변화가 없었으나 드립손실율, VBN 및 TBA값은 온도 변동횟수가 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보여 주었다. 그리고 온도변동조건은 일정한 패턴의 경우가 일정치 않은 패턴보다 품질이 다소 양호함을 볼 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Grujic, R., Petrovic, L., Pikula, B. and Amidzic, L.: Definition of the optimum freezing rate. *Meat Science*, **33**, 301-318 (1993)
2. Miles, C.A. and Morley, M.J.: Measurement of internal pressures and tensions in meat during freezing, frozen storage and thawing. *J. Food Technol.*, **12**, 387-402 (1977)
3. Kim, Y.H., Yang, S.Y. and Lee, M.H.: The effect of freezing rates on the physico-chemical changes of beef during frozen storage at -20°C (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **20**, 447-452 (1988)
4. Carrol, R.J., Cavanaugh, J.R. and Rorer, F.P.: Effects of frozen storage on the ultrastructure of bovine muscle. *J. Food Sci.*, **46**, 1091-1094 (1981)
5. Bevilacqua, A.E. and Zaritzky, N.E.: Ice morphology in frozen beef. *J. Food Technol.*, **15**, 589-597 (1980)
6. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.876 (1980)
7. 日本厚生省 : 食品衛生検査指針 1. 日本厚生省, p.12 (1960)
8. Salih, A.M., Smith, D.M., Price, J.F. and Dawon, L.E.: Modified extraction 2-thio barbituric acid method for measuring lipid oxidation in poultry. *Poultry Sci.*, **66**, 1483 (1987)
9. Kim, Y.B., Kim, Y.S., Rho, J.H., Sung, K.S., Yoo, C.S., and Lee, N.H.: A study on the shelf-life of vacuum packaged imported chilled beef (in Korean). *Korean J. Anim. Sci.*, **38**, 411-422 (1996)
10. Van den Berg, L.: Changes in pH of some frozen foods during storage. *Food Technol.*, **15**, 434-440 (1961)
11. Jeong, J.W., Jo, J.H., Lim, S.D. and Kang, T.S.: Change in quality of

frozen breaded raw shrimp by storage temperature fluctuation (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**, 532-537 (1991)

12. Ogawa, Y.: Studies on rupture of fish body during freezing. *Trans. of the JAR.*, **13**(1), 37-47 (1996)

13. Sanz, P.D. and Alonso, M.D.: Equations for the prediction of thermophysical properties of meat products. *Latin American Applied Research*, **19**, 155-163 (1989)

제 4 장 미동결에 의한 식품의 품질유지 기술

제 1 절 빙점강하제를 이용한 신선 식품의 품질유지

1. 서 론

식품을 장기간 보존하기 위한 수단인 동결저장법은 품질변화 중에서도 조직손상을 수반하는 물리적인 변화가 일어나 식품의 외관 및 그 이용면에서 상당한 문제를 초래하고 있다. 이러한 조직손상은 동결시 식품중 수분의 상변화로 인한 기계적 손상, 저장조건 및 해동조건의 변화에 따른 드립발생 등에 의해 주로 영향을 받게 된다. 특히 수분함량이 80% 이상인 과채류에서는 이와같은 영향이 심각한 문제로 대두되므로 조직손상을 억제하기 위한 수단으로 당류, 다가알콜, 무기염류 등과 같은 동결방지제(cryoprotectants)를 첨가하여 저장하는 방법이 연구되어 왔다. 이와 관련된 연구에 있어서는 Love와 Elerian이 대구육의 냉동저장시 glycerol을 첨가하여 단백질의 변성방지 효과에 대하여 연구하였으며, Jaax와 Travonnick, Wakamatu 등은 계란의 난황을 냉동저장 후 해동하였을 때 당류와 염화나트륨의 gel화 방지효과에 대하여 보고하였다. 그리고 Doan과 Waaren은 우유의 냉동냉장시 인산염 첨가에 의한 우유의 물리적 안전성에 대한 효과를, Babcock와 Rose는 우유의 냉동저장시 당류 및 glycerol첨가에 의한 우유 카제인의 안정성에 대하여 연구하였다. Sterling은 과실의 냉동에 있어 glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, sorbitol, 당류, 염화나트륨 등의 동결방지제로서의 보호작용에 관하여 보고하였다. 그리고 국내에서는 Lee와 Shin의 우유와 오렌지 주스의 냉동냉장시 동결방지제를 이용한 연구가 있으며, Jeong 등의 딸기펄프와 붉은 생고추 페이스트의 냉동저장시 염류, citric acid, dextrose, fructose, sorbitol, ascorbic acid 등의 동결방지제를 이용한 것이 고작

으로 과채류의 저온저장에 동결방지제를 이용한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 저장성이 낮고 소비량이 많은 셀러드용 신선채소류, 딸기 및 아가리쿠스 버섯을 대상으로 다양한 빙점강하제를 이용한 저온저장에 관해 검토함으로써 국내산 농산물의 신선도 유지 및 저장기간 연장을 개선하기 위한 방안을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

가. 재료

양배추, 양상치, 치커리, 무순, 래디쉬, 적채, 셀러리 및 딸기는 현지에서 당일 새벽에 수송되어 온 신선한 것을 서울 가락시장에서 구입하여 사용하였으며, 아가리쿠스 버섯은 여주 임협(경기도)에서 당일 수거한 시료를 5°C 이하로 저온 처리하여 운반한 신선한 시료를 실험에 사용하였다.

나. 전처리 및 저장방법

절단야채(셀러드)용의 양배추, 양상치, 치커리, 무순, 래디쉬, 적채, 셀러리를 먼저 깨끗이 흐르는 물에 씻어 이물 및 협잡물을 제거한 후 셀러드용에 알맞는 모양과 크기로 절단하여 다음과 같이 제조하여 빙점 부근까지 냉각처리한 빙점 강하액(10w/w%)에 1분간 침지한 후 2~3분간 그물망에 담아 물빼기를 하여 플라스틱 박스에 넣어 처리구별에 따라 각각 5°C, 0°C ± 0.5, 및 -1.5 ± 0.5°C에 저장하였다.

- Sample I ; Fructose:Glucose:Sucrose=1:1:1(-0.8~-0.9°C)
- Sample II ; Fructose:Glucose:Sucrose:Citric acid=2:1:1:0.5(-1~-1.1°C)
- Sample III ; Fructose:Glucose:Sucrose:NaCl=2:1:1:0.5(-1.5~-1.6°C)
- Sample IV ; Fructose:Glucose:Sucrose:Ethyl alcohol=2:1:1:1(-2.5~-2.6°C)
- Sample V ; 1°C 냉수처리

*() ; 측정된 초기 빙결점임

그리고, 빙점강하제 처리에 의한 신선 딸기의 저장용 시료는 다음과 같이 제조한 처리액(10 w/w%)에 약 10분간 침지시켜 물기를 뺀 다음 스티로폴 상자에 넣어 처리구별에 따라 각각 5°C 및 -2°C에 저장하였다.

- Sample I ; Fructose:Glucose:Sucrose:Ascorbic acid=2:1:1:0.5
- Sample II ; Fructose:Glucose:Sucrose:Ethyl alcohol=2:1:1:1

- Sample III; 5℃ 냉수처리
- Sample IV; 무처리

또한, 딸기 페이스트의 전처리는 딸기를 흐르는 물에 씻어 꼭지를 딴 후 osterizer로 마쇄한 후 다음과 같은 비율(시료무게의 10 w/w%)로 혼합하여 페이스트를 제조한 후 플라스틱 상자에 담아 처리구별에 따라 5℃ 및 -1℃에 저장하였다.

- Sample I ; Fructose:Glucose:Sucrose:Ascorbic acid=2:1:1:0.5
- Sample II ; Fructose:Glucose:Sucrose:Ethyl alcohol=2:1:1:1
- Sample III; 무첨가 딸기 페이스트

아가리쿠스 버섯은 다음과 같이 제조한 각각의 빙점강하제 처리액에 각각 5분간 침지·탈수한 다음 보습 씨트로 개체 포장한 아가리쿠스 버섯을 1kg씩 스티로폼 박스에 포장하여 처리구별에 따라 각각 5℃, -0.5℃ 및 -1.5℃에 저장하였다.

- Sample I ; Fructose:Sorbitol=1:1(10 w/w%)
- Sample II ; Fructose:Sorbitol:Ethyl alcohol=1:1:1(15 w/w%)
- Sample III; 무처리

다. 이화학적 품질평가

1) 중량 감소율 및 부패율

아가리쿠스 버섯의 중량 감소율은 저장 전후의 중량을 측정하여 무게 차이를 초기 무게에 대한 비율로 나타내었으며, 부패율은 부패된 시료의 무게를 전체의 초기 무게에 대한 비율로 표시하였다.

2) 표면색도 및 갈변도

양상치 및 치커리의 색도는 각각의 잎사귀를 무작위로 다섯 개씩 채취하여 색차계(Spectrophotometer Color-Eye 310, Macbeth, Japan)를 이용하여 L,

a, b값을 측정하였다. 이때 사용한 white standard plate의 L, a, b값은 95.28, -0.97 및 0.28이었다. 갈변도는 아가리쿠스 버섯에 증류수를 가한 후 마쇄하여 10%용액으로 제조한 다음 7,000x g에서 20분간 원심분리한 후 여액의 흡광도를 420nm에서 측정하여 optical density (O.D.)로 나타내었다.

3) 수분, pH, 산도, 당도 및 비타민C

양상치 및 치커리의 수분함량은 약 1cm 크기로 얇게 잘라 약 2~3g을 취하여 105℃ 상압 가열 건조법으로 측정하였고, pH는 시료 약 10g에 증류수 30ml를 가한 후, 마쇄하여 pH meter(Mettler Delta 345, UK)로 측정하였다. 산도는 pH를 쟈 시료를 0.1N NaOH 용액으로 pH 8.1이 될 때까지 적정하여 NaOH 용액이 소비된 ml수를 구연산으로 환산하여 구하였다. 당도(°Brix)는 굴절 당도계(No. 501, Nippon optical works Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 그리고 비타민 C의 함량은 인도페놀 적정법(KS H 2110)에 의하여 측정하였다.

4) 경도(Firmness)

셀러리의 경도측정은 압착실험(puncture test)을 통하여 측정하였으며, 압착실험은 텍스처 분석기(TA-XT2, Stable Micro System Ltd., England)를 이용하여 직경 2.0mm의 probe으로 4.0mm 깊이까지 0.5 mm/s 속도로 압착하였다. 경도는 압착실험에서 최대하중을 사용하였으며, 압착실험 조건은 표 4-1과 같다.

Table 4-1. Operation condition of compression test for celery

Index	Condition
Type	Measure force in compression
Distance	4.0 mm
Test speed	0.5 mm/s
Probe diameter	2.0 mm

그리고 아카리쿠스 버섯의 경도는 갓 부분과 줄기부분을 각각 분리하여 직경 2.0mm의 침(probe)을 단면으로부터 2.0mm 깊이 까지 0.5mm/s의 속도로 침투시켜 최대하중을 측정하였다.

5) 관능 평가

샐러드용 절단야채는 처리구별에 따라 이취, 갈변정도, 색택, 푸른채소의 황변 또는 하얀 채소의 검은 점 생성 등 전반적인 기호도, 딸기 페이스트는 이취, 색, 향, 맛 등의 전반적인 기호도, 딸기는 단맛, 향, 조직감 등 전반적인 기호도, 아가리쿠스 버섯은 냄새, 색택, 조직감, 신선도, 갈변도 등 전반적인 기호도를 5점 기호 척도법을 이용하여 관능평가를 실시하였다. 결과에 따른 유의성 검증은 분산분석(analysis of variance, ANOVA) 및 Duncan의 multiple range test를 통하여 $p < 0.05$ 에서 유의적인 차이를 검정하였다.

6) 빙결점 및 온도 측정

시료의 빙결점은 각각의 중심부위에 thermocouple을 사용하여 Beckman법에 의하여 빙결점을 결정하였으며, 온도측정은 Hackert 등의 방법에 따라 0.3mm ϕ copper-constantan 열전대를 시료의 기하학적 중심부에 부착하여 일정온도에 도달할 때까지 Hydra data acquisition(2625A, Fluke, USA)을 사용하여 연속측정 하였다. 본 실험에 사용한 열전대의 표준편차는 $\pm 0.12^{\circ}\text{C}$ 이다.

7) 소요에너지 산출

딸기 페이스트의 저장에 소요되는 에너지는 다음과 같은 식에 의해 계산하였다.

$$q = c_u(T_i - T_f) + (W \times 80) + c_f(T_f - T_a)$$

여기서 $q(\text{cal/g})$; 냉각 및 동결부하

$c_u(\text{cal/g}^{\circ}\text{C})$; 미동결 상태의 비열

$c_f(\text{cal/g}^\circ\text{C})$; 동결 상태의 비열

$T_i(^\circ\text{C})$; 시료의 초기온도

$T_f(^\circ\text{C})$; 시료의 초기 빙결점

$T_a(^\circ\text{C})$; 최종 동결온도

$W(\%)$; 수분함량

3. 결과 및 고찰

가. 빙결점강하 이론 해석

일반적으로 식품의 동결현상은 식품내의 가용성 성분을 포함한 수용액이 동결하는 것으로 설명되고 있다. 그러나 실제로는 자유수와 결합수의 존재, 기체 및 지질의 존재 등도 있어 현상은 매우 복잡하다. 냉동식품은 널리 보급되고 있음에도 불구하고 식품의 동결에 관한 물성치는 거의 얻을 수 없을 뿐만아니라 식품의 동결현상을 엄밀히 설명할 수 있는 이론도 확립되어 있지 않다. 즉, 실제 식품시스템의 용액은 산, 염기, 당 등의 성분으로 구성되어 있는 전해질의 혼합용액이므로 매우 희박한 용액을 제외하고 이론적인 빙결점강하 이론식에서 빙결점의 값을 정확히 구할 수 없다. 또한, 식품의 온도가 빙결점에 도달하여 용액중의 수분이 빙결정으로 석출되면 잔존용액은 농축되어 빙결점은 더욱 더 강하한다. 결국 식품이 동결을 완료한다는 것은 상당한 저온(공정점)에서 이루어진다. 빙결점과 공정점과의 사이 온도에서는 식품시스템의 용액내에 고체와 액체의 열물성이 다른 2가지 물질이 존재하게 되어 동결율의 문제도 생기게 된다. 이와같이 식품시스템의 용액, 농축된 용액에 대한 빙결점강하의 데이터는 실험적으로 구하여야 하지만 이러한 실측 데이터는 거의 없는 실정이다.

한편, 빙결점 강하의 기초방정식에 대해 고찰해 보면 일반적으로 다음과 같다. 불휘발성의 용질을 함유하고 있는 수용액에서 얼음을 석출하는 용액의 빙결점에서는 얼음과 증기압하에서 수용액과 평형상태로 공존하여야 하므로 용액의 빙결점은 순수용매, 즉 얼음의 빙결점보다 낮아지게 된다. 이러한 빙결점강하 방정식은 열역학적 제 2 법칙에 따른 Clausius-Clapeyron의 방정식을 기초로 하여 유도되며 다음과 같이 근사적으로 나타내고 있다.

$$\Delta T = \frac{-RTT_0}{\Delta H} \ln a_w \text{-----}(1)$$

여기서 $\Delta T = T_0 - T$: 빙결점강하(℃)

T_o : 순수용매의 빙결점(°C)

T : 용매의 빙결점(°C)

R : 이상기체상수(8.31J/mol · K)

ΔH : T_o 와 T 의 질량당 평균용해열(J · °C/mol · K)

a_w : 수분활성도 (-)

한편, Lewis와 Randall은 수용액의 빙결점강하를 다음 식으로 나타내었다.

$$-\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT_o^2} (T_o - T) \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{1}{T_o} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta H} \cdot (T_o - T) + \left[\frac{1}{T_o^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_o\Delta H} \right] (T_o - T)^2 \right\} \text{-----}(2)$$

여기서 ΔC_p 는 얼음의 열용량을 뺀 물의 열용량이다. 식(2)에 있어서 온도변화가 적은 경우에는 최후의 2가지 항은 무시할 수 있으므로 다음과 같은 근사식을 얻을 수 있다.

$$\Delta T = - \frac{-RT_o^2}{\Delta H} \ln a_w = - \frac{K}{M_w} \ln a_w \text{-----}(3)$$

여기서 $K=1000K_f$ (K_f : 1.86kg · K/kg · mol), K_f : 물의 빙결점강하계수, M_w : 물의 분자량이다. 여기서 수분활성도 a_w 는 Raoult의 법칙에 따라 용액중의 물의 몰분율에서 관계하는 것으로 이상용액과 실제용액에 있어서 각각 다음 식으로 계산할 수 있다.

〈이상 용액〉

$$a_w = \frac{1 - X_s}{1 - X_s + EX_s} \text{-----}(4)$$

여기서 X_s 는 증량농도, E 는 용질의 분자량 M_s 에 대한 물의 분자량의 비 M_w/M_s 이다. 따라서 이상용액의 빙결점 강하 방정식은 식(3) 및 식(4)에 따라 다음과 같이 된다.

$$\Delta T = -\frac{K}{M_s} \ln\left[\frac{1-X_s}{1-X_s+EX_s}\right] \text{-----}(5)$$

〈실제 용액〉

$$a_{wa} = \frac{1-X_s}{1-X_s+EX_s(j+cX_s)} \text{-----}(6)$$

여기서 A_{wa} 는 실제 용액의 수분활성도, j 는 빙결점 강하의 실측치를 Raoult의 법칙에 따라 얻어진 계산치로 나는 것으로 Van't Hoff 계수라고 부른다. 정수 c 는 농도에 의존하는 것이다. 식(6)에 나타낸 활동도에 대한 실제농도의 빙결점 강하는 다음 식으로 된다.

$$\Delta T = -\frac{K}{M_w} \ln\left[\frac{1-X_s}{1-X_s+EX_s(j+cX_s)}\right] \text{-----}(7)$$

또한, j 및 c 는 정수 f 를 가정하고, 이상 용액에 관하여 표현된 다음 식에서 산출한다.

$$f = \frac{M_s \cdot \Delta T \cdot (1-X_s)}{KX_s} \text{-----}(8)$$

따라서 $f=j+cX_s$ 로 두고, 농도 X_s 에 대한 빙결점 강하의 실측치에서 구한 f 와의 관계를 1차 회귀하므로써 j 와 c 를 결정할 수 있다. 이 밖에 용액농도와 빙결점 강하의 실측 데이터에 근거하여 3차 회귀를 하므로써 계수를 결정한다.

$$\Delta T = C_0 + C_1X_s + C_2X_s^2 + C_3X_s^3 \text{-----}(9)$$

여기서 C_0, C_1, C_2 및 C_3 는 실험에 의해 구할 수 있는 정수이다.

나. 빙점강하제에 대한 효과 검토

식품을 장기간 보존하기 위한 수단으로 저온저장법이 연구되어 초기에는 주로 식육과 어육을 중심으로 이용되었으나 점차 청과물의 저장에도 널리 적용되고 있다. 그러나 저온저장법은 냉동식품의 품질변화 중에서도 조직손상을 수반하는 물리적 변화가 일어나 식품의 외관이나 그 이용 면에서 문제가 되고 있다. 이러한 조직손상은 냉동 시 식품중의 수분의 상변화로 인한 기계적 손상, 저장조건 및 해동조건에 따른 손상 등에 의해 주로 영향을 받게 된다. 특히 수분이 80% 이상인 과채류에서는 이러한 손상이 심각하다. 이러한 조직손상을 억제하기 위한 수단 중의 하나가 당류, 다가알콜, 무기염류 등의 빙점강하제를 첨가하여 저온저장하는 방법이다.

식품용으로 선정된 단일 또는 복합 빙점강하제의 초기 빙결점을 측정한 결과는 Table 4-2, 4-3 및 4-4와 같다. Table 4-2는 지금까지 빙점강하제로서 이용 가능한 당류, 알콜류, 염류 및 비타민류 등을 대상으로 농도를 달리하여 빙결점을 측정한 결과이다. 빙점강하제의 농도별 빙점강하속도는 동일 %농도에서 소금이 가장 높은 것으로 나타났으며, 그 다음으로는 polypropylene glycol(76.09), glycerin 및 glycine 순이었으며, 당류 중에서는 glucose와 fructose가 ascorbic acid, sorbitol과 유사한 빙점강하효과를 나타낸 반면, 이당류인 maltose와 sucrose는 가장 낮은 빙점강하속도를 보여주었다. 이와 같은 빙점강하제의 종류별 빙점강하속도의 차이는 일정량의 용매에 녹아있는 용질의 molar농도에 비례하며 용질의 종류에 관계없다는 Raoult의 법칙에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

Table 4-3은 단일 빙점강하제가 내포하고 있는 문제점을 해결하기 위하여 Table 4-2의 빙점강하제를 복합 처리함으로써 빙결점의 저하를 위한 상승효과와 맛, 색 등의 기호적 품질변화를 억제하고자 복합 빙점강하제를 농도별로 조제한 다음 빙결점을 측정한 결과이다. 빙점강하제를 예비적으로 거의 동량으로

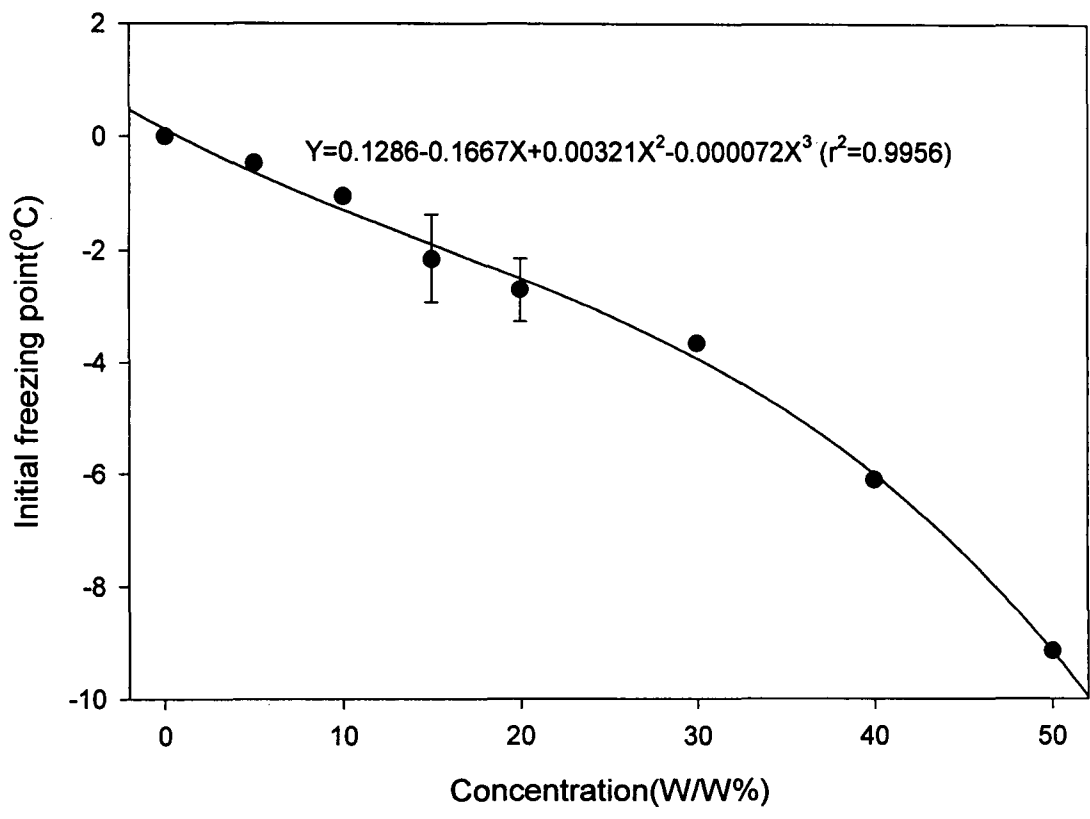


Fig. 4-1. Freezing point of glucose by concentration.

Table 4-2. Multi regression analysis of cryoprotectants by concentration

cryoprotectants	Concentration (w/w%)										Regression	R ²	
	3	5	8	10	15	20	25	30	40	50			
Citric acid(192.12)		-0.45		-0.95		-2.05		-3.35	-5.50	-6.45		$y=-0.0945-0.0378x-0.0039x^2+0.00004x^3$	0.9945
Galactose(180.16)		-0.15		-0.85		-2.45		-3.55	-6.05	-9.50		$y=0.1611-0.1157x-0.0012x^2+0.00005x^3$	0.9968
Sorbitol(182.17)		-0.38		-0.98	-1.7	-2.38		-4.00	-6.40	-10.20		$y=0.0891-0.1220x-0.0014x^2+0.00006x^3$	0.9994
Maltose(342.31)		-0.25		-0.55		-1.15		-1.95	-3.35	-4.15		$y=-0.0581-0.0205x-0.0021x^2+0.00002x^3$	0.9947
Erythritol(122.12)		-0.67		-1.70	-2.97	-4.30	-5.35	-6.30	-7.02			$y=0.0245-0.1041x-0.0090x^2+0.00018x^3$	0.9997
Glucose(180.16)		-0.47		-1.05	-2.15	-2.7		-3.65	-6.10	-9.15		$y=0.1286-0.1667x-0.0032x^2+0.00007x^3$	0.9956
Fructose(180.16)		-0.60		-1.20	-2.0	-2.63		-3.95	-6.60	-9.60		$y=0.0172-0.1372x-0.0015x^2+0.00005x^3$	0.9986
Propylene glycol(76.09)		-1.37		-2.85	-4.55	-6.90		-13.47	-23.30	-28.85		$y=-0.4923+0.0260x-0.2275x^2+0.00022x^3$	0.9958
Glycerin(92.09)		-1.47		-2.20		-5.6		-9.00	-12.60	-22.43		$y=0.2530-0.3978x+0.0109x^2-0.00024x^3$	0.9948
Sucrose(342.30)		-0.23		-0.43	-1.20	-1.40		-2.40	-3.80	-6.30		$y=0.0547-0.0756x+0.0020x^2-0.00040x^3$	0.9931
Sodium chloride(58.45)		-2.77		-5.75	-8.80	-14.30	-21.57	-27.50				$y=-0.2262-0.3335x+0.0186x^2-0.00003x^3$	0.9971
Mannitol(182.17)	-0.15	-0.33	-0.75	-1.00	-1.80	-2.25						$y=-0.0053-0.0073x-0.0139x^2-0.00043x^3$	0.9995
Ascorbic acid(176.13)	-0.20	-0.40	-0.90	-1.00	-1.50	-2.15		-3.35				$y=0.0354-0.0945x+0.0011x^2-0.00002x^3$	0.9968
Glycine(75.07)	-0.75	-1.10	-1.85	-2.45	-3.50	-4.15						$y=-0.0237-0.1933x+0.0083x^2-0.00038x^3$	0.9989
Sodium citrate(258.07)		-0.85		-1.60		-3.35		-5.35	-8.20	-13.5		$y=0.0764-0.2184x+0.0050x^2-0.00012x^3$	0.9994
Lactose(342.30)		-0.15		-0.45	-0.95	-1.45	-1.65	-2.25				$y=0.0202-0.0240x+0.0033x^2-0.00006x^3$	0.9906
Polypropylene glycol(6000)		0.10		-0.10		-0.70		-2.35	-5.85	-8.45		$y=-0.1358+0.0975x-0.0073x^2-0.00004x^3$	0.9934
Polypropylene glycol(200)		-1.25		-1.35		-3.15		-6.80	-12.75	-22.80		$y=-0.1687-0.1530x+0.0037x^2-0.00019x^3$	0.9984

*(): effective molecular weight

Table 4-3. Initial freezing point of poly-cryoprotectants by mixing ratio

Mixing solutions	Initial freezing point(°C)	Super cooling temperature(°C)
Sor : Ppg = 1:1, 10% solution	-2.1	-
Sor : EOH = 1:1, 10% solution	-3.0	-9.5
Glu : Ppg = 1:1, 10% solution	-2.0	-6.7
Glu : EOH = 1:1, 10% solution	-3.0	-
Glu : Fru = 1:1, 10% solution	-1.1	-6.9
Glu : Sor = 1:1, 10% solution	-1.4	-
Glu : Fru : Sor = 1:1:1, 10% solution	-1.2	-6.5
Glu : Fru : Sor : EOH = 1:1:1:1, 10% solution	-2.1	-
Glu : Sor : EOH = 1:1:1, 10% solution	-2.4	-7.1
Glu : Sor : Ppg = 1:1:1, 10% solution	-2.1	-6.0
Glu : Sor : Peg = 1:1:1, 10% solution	-1.2	-5.6
Glu : Fru : Sor : Peg = 1:1:1:1, 10% solution	-1.1	-8.1
Sor : Gly = 1:1, 10% solution	-1.9	-8.8
Sor : Gly = 1:1, 15% solution	-2.4	-7.8
Sor : Gly = 1:1, 20% solution	-4.2	-7.2
Sor : Gly = 1:1, 25% solution	-5.2	-7.9
Glu : Fru : Sor : Ppg = 1:1:1:1, 10% solution	-1.8	-8.3
Na : Glu = 0.5:1, 10% solution	-1.9	-7.5
Fru : Glu = 1:1, 10% solution	-1.3	-7.0
Sor : Glu = 1:1, 10% solution	-1.2	-7.3
Glu : Fru : Na : Sor = 1:1:0.5:1, 10% solution	-1.6	-7.1
Glu : Fru : Na = 1:1:0.5, 10% solution	-1.9	-5.5
Glu : Fru : Na : Sor = 1:1:0.25:1, 10% solution	-1.4	-6.6
Glu : Fru : Na = 1:1:0.25, 10% solution	-1.4	-5.9

* Sor; Sorbitol, Ppg; Propylene glycol, Peg; Polyethylene glycol, Glu; Glucose, Fru; Fructose, EOH; Ethyl alcohol, Gly; Glycerin, Na; NaCl.

Table 4-4. Initial freezing point of poly-cryoprotectants for selection

Mixing solution	Initial freezing point(°C)	Super cooling temperature(°C)
Fr.:Glu.:Su.= 1:1:1 10(w/w%)	-0.85	
Fr.:Glu.:Su.= 1:1:2 10(w/w%)	-0.85	
Fr.:Glu.:Su.= 2:1:1 10(w/w%)	-0.90	-5.40
Fr.:Glu.:Su.= 1:2:1 10(w/w%)	-0.85	
Fr.:Glu.:Su.= 1:1:1 20(w/w%)	-2.15	
Fr.:Glu.:Su.= 1:1:2 20(w/w%)	-1.85	
Fr.:Glu.:Su.= 2:1:1 20(w/w%)	-2.15	
Fr.:Glu.:Su.= 1:2:1 20(w/w%)	-1.95	
Fr.:Glu.:Su.:citric acid = 2:1:1:0.5 10(w/w%)	-0.35	-4.90
Fr.:Glu.:Su.:citric acid = 2:1:1:1 10(w/w%)	-0.65	
Fr.:Glu.:Su.:citric acid = 2:1:1:1.5 10(w/w%)	-0.75	
Fr.:Glu.:Su.:citric acid = 2:1:1:2 10(w/w%)	-1.15	-7.30
Fr.:Glu.:Su.:Ethyl alcohol= 2:1:1:0.5 10(w/w%)	-1.15	
Fr.:Glu.:Su.:Ethyl alcohol= 2:1:1:1 10(w/w%)	-1.45	-5.50
Fr.:Glu.:Su.:Ethyl alcohol= 2:1:1:1.5 10(w/w%)	-1.55	
Fr.:Glu.:Su.:Ethyl alcohol= 2:1:1:2 10(w/w%)	-2.65	-5.00
Fr.:Glu.:Su.:NaCl = 2:1:1:0.5 10(w/w%)	-1.55	
Fr.:Glu.:Su.:NaCl = 2:1:1:1.0 10(w/w%)	-2.15	-5.80
Fr.:Glu.:Su.:NaCl = 2:1:1:1.5 10(w/w%)	-2.65	-6.70

* Fr.; Fructose, Glu.; Glucose, Su.; Sucrose

혼합한 결과 빙점강하효과는 glucose와 alcohol의 동량 혼합물과 sorbitol과 alcohol의 동량 혼합물에서 -3.0°C 의 가장 낮은 빙결점을 나타내었으나 신선 식품류에서 alcohol의 첨가는 상당한 주의가 요구되고 있으며, 또한 sorbitol과 glycerin의 동량 혼합물을 제외한 기타 다른 혼합물에서는 구성물 자체의 독자적인 맛과 취기를 유지하고 있었다. 그러나 sorbitol과 glycerin의 동량 혼합물에서는 sorbitol의 단맛과 glycerin의 불쾌미를 어느 정도 상쇄하면서 부드러운 단맛으로 맛과 냄새에서의 변화를 거의 느낄 수 없을 정도였고, 또한 단일 빙점강하제의 빙결점보다 더욱 하강시키는 상승효과를 얻을 수 있었다.

또한, 빙점강하제의 종류에 따른 특성을 조사하고자 종류 및 농도별 관능검사를 실시한 결과, 낮은 농도에서도 소금은 짠맛을 많이 나타내고 있었으며, ascorbic acid는 신맛을, polypropylene glycol은 쓴맛을 강하게 나타내고 있었으며, sucrose와 fructose는 단맛을 강하게 나타내었다. 이외의 당류들은 약하면서 부드러운 단맛을 보여주고 있었고, glycerin은 특별한 맛이 느껴지지 않았으나 불쾌미가 잔존하는 느낌이었다. 또한 본 실험에 사용한 alcohol은 우수한 빙점강하 효과를 나타내었으나 신선물의 빙결저장 시에는 청과물의 혐기적 호흡에 의해 발생하는 알콜취 등의 이취 발생을 촉진할 가능성이 높기 때문에 사용에는 최소량을 첨가하는 것이 적합한 것으로 판단되었다(Table 4-4).

다. 처리 시료별 빙결점 조사

일반적으로 농산물은 수확한 후에도 생명현상을 영위하기 위하여 호흡작용을 지속하고 있으며, 그 기질로서 자체 성분을 소모하기 때문에 증량감소 등 여러 가지 품질저하 현상이 나타나는 원인이 되고 있다. 이 호흡작용은 주변온도가 높을수록 촉진되는 하나의 발열반응이기 때문에 호흡작용에 의하여 생성된 호흡열이 품온을 상승하게 하고 품온 상승은 다시 호흡작용을 더욱 촉진하게 하는 악순환 관계를 가지므로, 생리작용이 왕성한 농산물의 선도유지를 위해서

는 온도관리가 매우 중요하다. 특히 생리작용을 나타내는 지표로서 이용되고 있는 호흡량 온도계수 Q_{10} 값(온도상승 10°C에 대한 호흡량의 증가율)은 과일의 경우 일반적으로 2.5정도로서 저장온도를 10°C 저하시킴에 따라 호흡율을 1/2.5배 정도 감소시킬 수 있다. 따라서 농산물의 저장에는 가급적 동해를 받지 않는 범위에서 빙결점에 가까운 온도에서 저장하는 것이 요구된다. 실제로 山根등이 -0.8°C의 빙온영역에서 배를 저장한 경우 1°C의 냉장온도에서 저장한 경우보다 이산화탄소 배출량이 약 40%정도 억제되었을 뿐만 아니라 저장가능기간도 냉장저장한 것보다 2배 이상 증진시킬 수 있는 것으로 보고한 바 있다.

따라서 본 실험에서는 절단채소, 신선 딸기 및 딸기 페이스트, 아가리쿠스 버섯류의 빙결저장시 선도연장에 대한 가능성을 사전 확인코자 각 시료들의 빙점강하제 처리조건에 따른 빙결점을 측정하여 그 차이를 비교하여 보았다. 각 시료들에 대한 빙결점을 Beckman method에 따라 측정한 결과, 절단야채(셀러드용)에 있어 fructose:glucose:sucrose=2:1:1의 10 w/w% 수용액에 1분간 침지한 경우, Fig. 4-2와 같이 셀러리는 -1.1°C, 적채는 -1.9°C, 래디쉬는 -2.2°C, 양배추는 -2.1°C, 치커리는 -2.0°C로 나타났으며, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10 w/w% 수용액에 1분간 침지한 경우에 있어서는 셀러리는 -1.9°C, 적채는 -2.0°C, 래디쉬는 -2.8°C, 양배추는 -2.3°C, 치커리는 -2.3°C이다. 그리고 무처리한 딸기 페이스트는 -0.65°C, fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5의 10 w/w%를 첨가한 경우에 있어서는 -1.85°C, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10 w/w%를 첨가한 경우는 -2.85°C로 나타났으며, 무처리한 생딸기는 -0.8~-1.0°C, fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5의 10 w/w%의 수용액에 1분간 침지한 경우에는 -1.2~-1.5°C, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10 w/w% 수용액에 1분간 침지한 경우에는 각각 -1.3~-2.0°C로 나타났다(Fig. 4-3 및 4-4).

또한, 아가리쿠스 버섯의 경우에는 무처리한 시료의 빙결점은 head부 -0.5~-0.6°C, 줄기는 -1.0~-1.1°C로, fructose와 sorbitol을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료는 head -0.7~-1.1°C, 줄기는 -1.0~-1.9°C로 나타났으며, fructose,

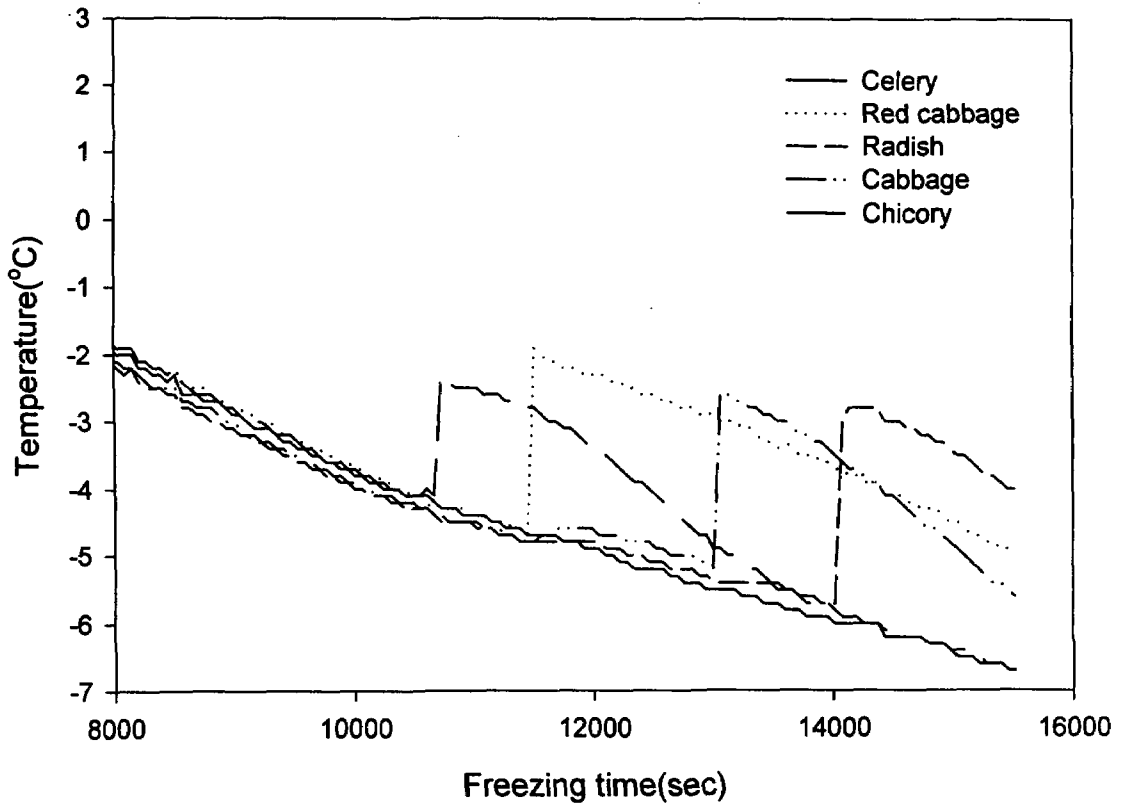


Fig. 4-2. Initial freezing point of vegetable for salad

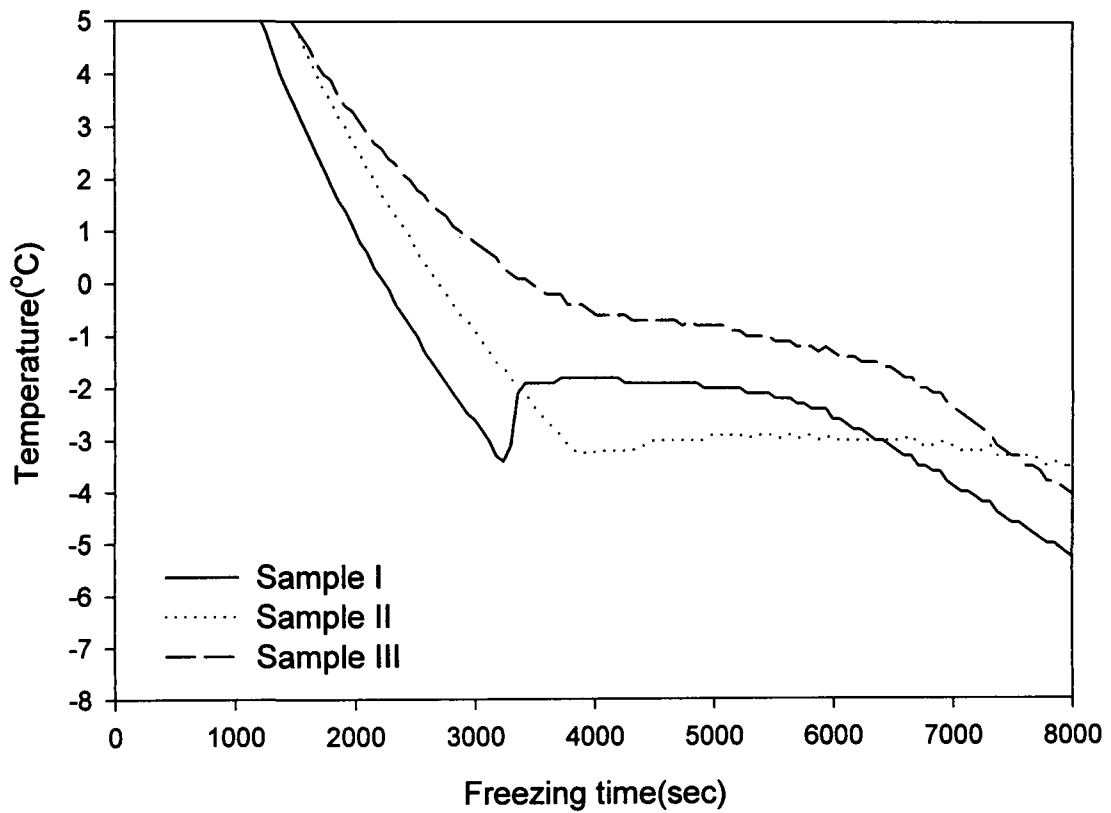


Fig. 4-3. Initial freezing point of strawberry paste (legend as in Fig. 4-13).

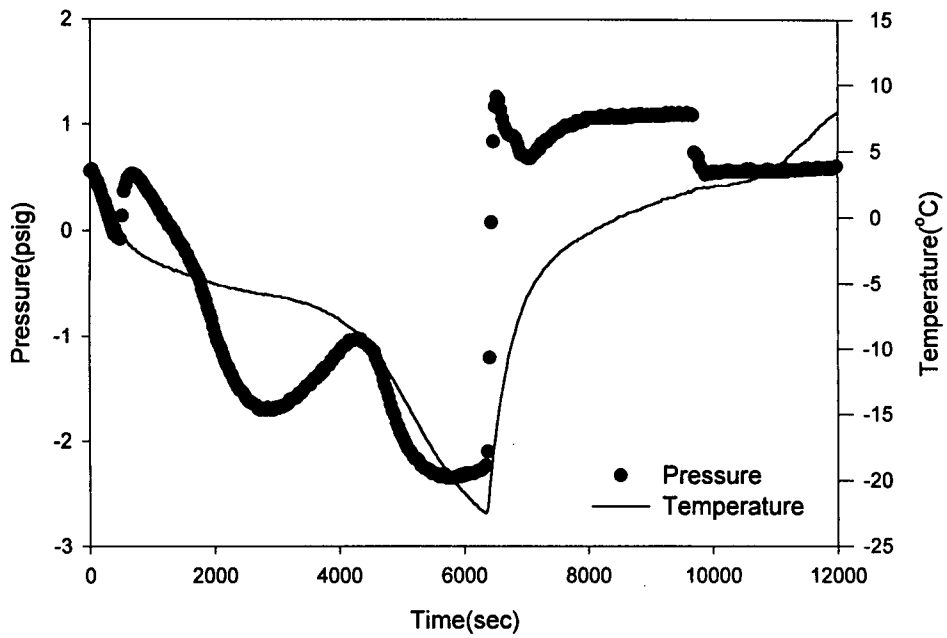


Fig. 4-4. Changes in Pressure-Temperature of strawberry adding cryoprotectants during freezing and thawing(fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1, 10 w/w% solution).

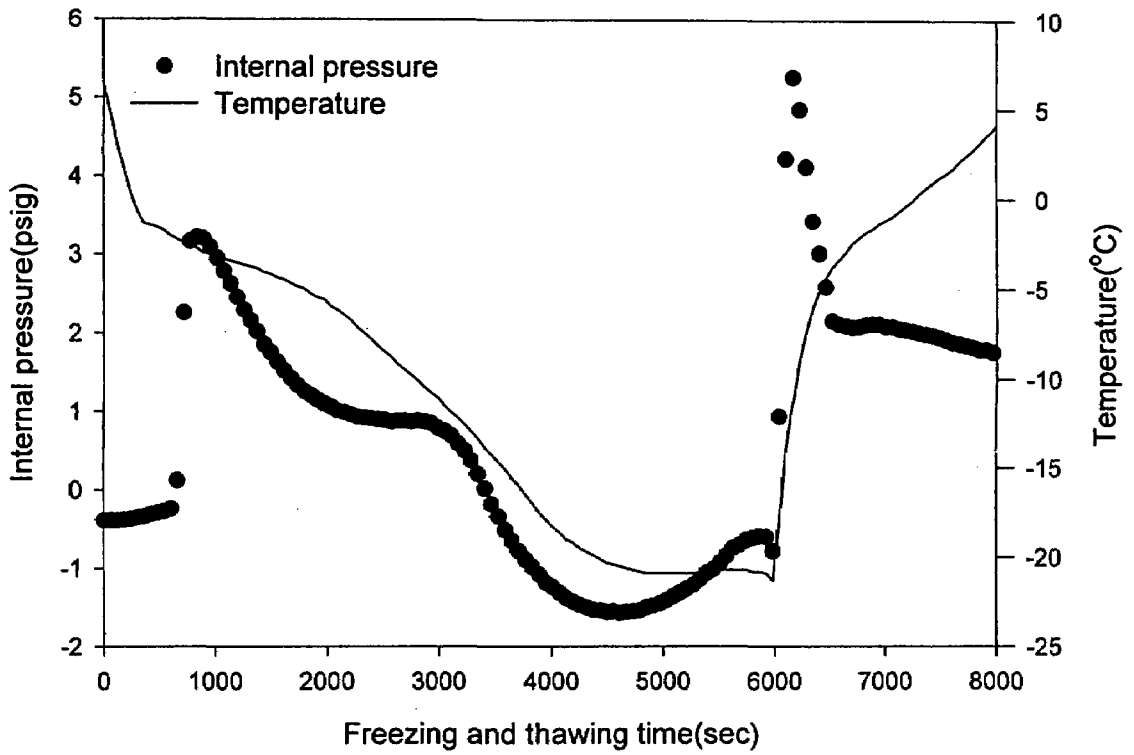


Fig. 4-5. Changes of internal pressure and temperature during freezing and thawing of raw agaricus mushroom with non-treatment.

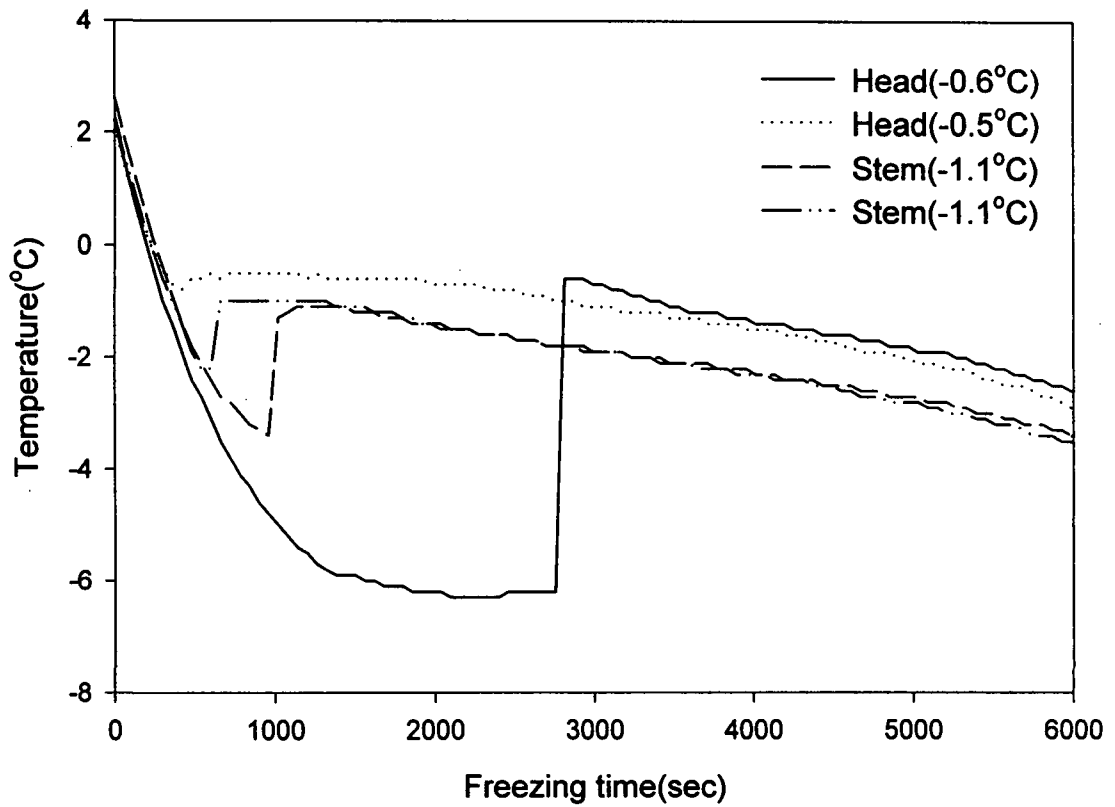


Fig. 4-6. Freezing curve of agaricus mushroom with non-treatment.

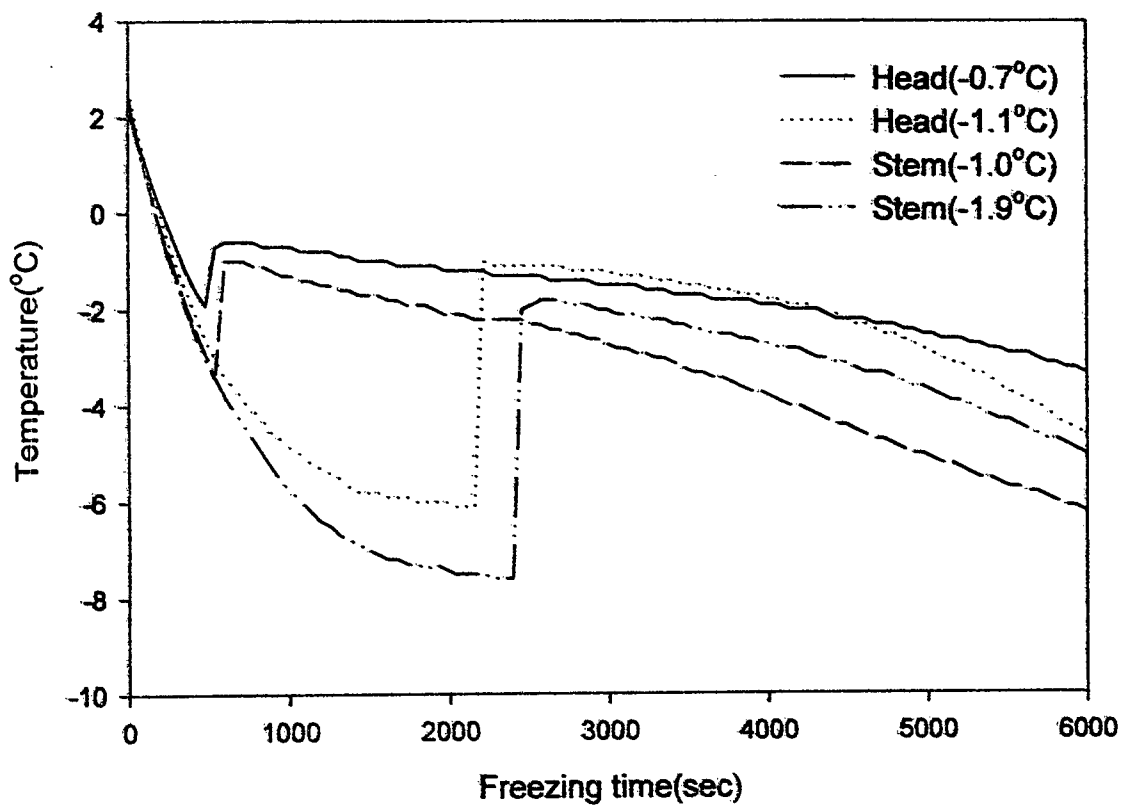


Fig. 4-7. Freezing curve of agaricus mushroom treated with cryoprotectant (fructose:sorbitol=1:1, 10w/w%)

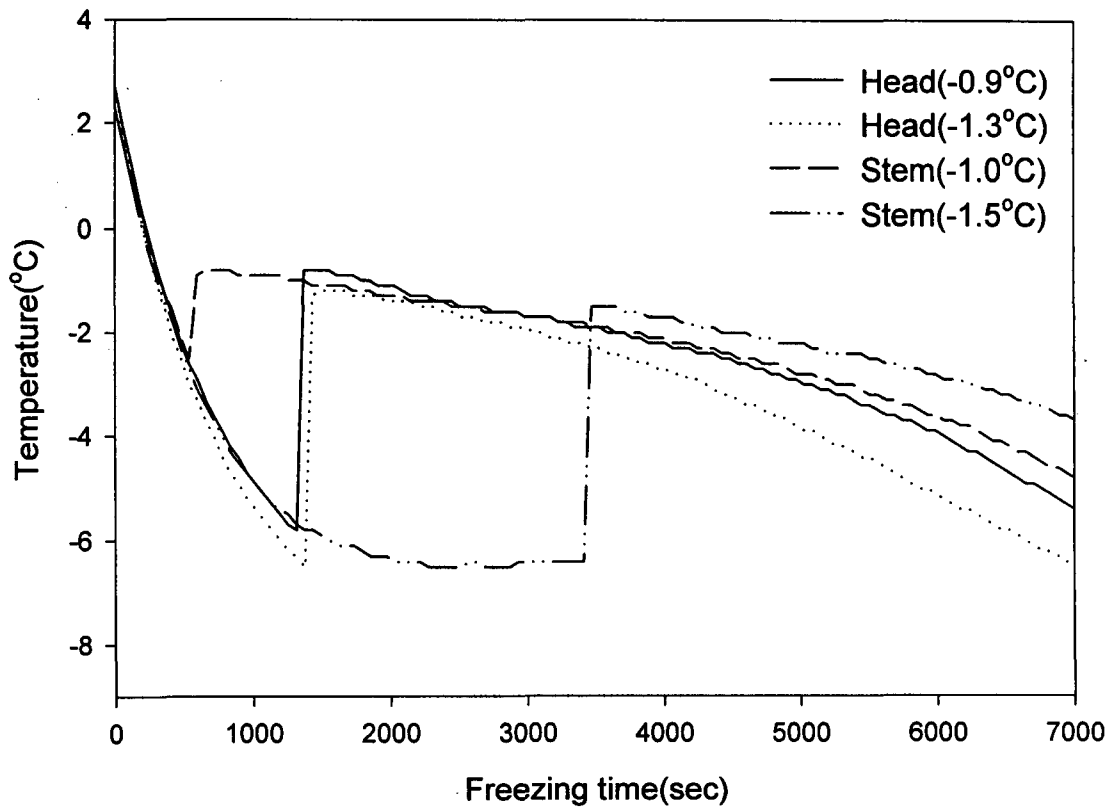


Fig. 4-8. Freezing curve of agaricus mushroom treated with cryoprotectant (fructose:sorbitol:ethanol=1:1:1, 15 w/w%).

sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료의 경우 head부는 $-0.7\sim-1.3^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.5^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다(Fig. 4-6, 4-7 및 4-8)

라. 빙점강하제 처리에 의한 저장중 품질변화

1) 절단 채소

일반적으로 원예농산물은 수확 시 대략 90~95%의 수분을 함유하여 신선도를 유지하나 수확 후에는 수분의 공급이 차단되고 호흡과 증산작용에 의해 수분이 감소하여 중량감소와 동시에 조위현상이 일어나 최후에는 부패되어 버린다. 이를 개선하기 위한 방안의 하나로 유통시 살수나 스프레이 방식으로 수분을 공급하는 경우가 종종 있다. 본 연구에서는 수분공급과 아울러 온도강하에 의한 품질보존을 위한 방안으로 빙점강하제를 혼합한 침지식 냉수냉각 방식을 활용하므로써 셀러드용 절단채소의 저장 중 품질변화를 살펴보기 위해 수분함량, pH, 산도, 색택, 경도 및 관능검사를 실시하였다. 처리구는 fructose:glucose:sucrose=2:1:1(sample I), fructose:glucose:sucrose:citric acid=2:1:1:0.5(sample II), fructose:glucose:sucrose:NaCl=2:1:1:1(sample III), fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1(sample IV)의 10 w/w% 수용액에 1분간 침지시킨 절단채소와 냉수냉각한 처리구(sample V)를 대조구로 하였다.

가) 수분함량의 변화

빙점강하제 처리를 한 셀러드용 절단채소 중 상추와 치커리에 대한 저장 중 수분함량의 변화를 검토한 결과, 상추와 치커리의 초기 수분함량은 각각 $96.85\pm 0.01\%$, $93.79\pm 0.57\%$ 이며, 상추의 저장기간에 따른 수분함량의 변화는 Fig. 4-9에서 보는 바와같이 전반적으로 빙점강하제 처리구가 냉수냉각한 처리구보다 저장 3일경과 후 수분함량이 1~2% 정도 감소한 경향을 보여 주었으나

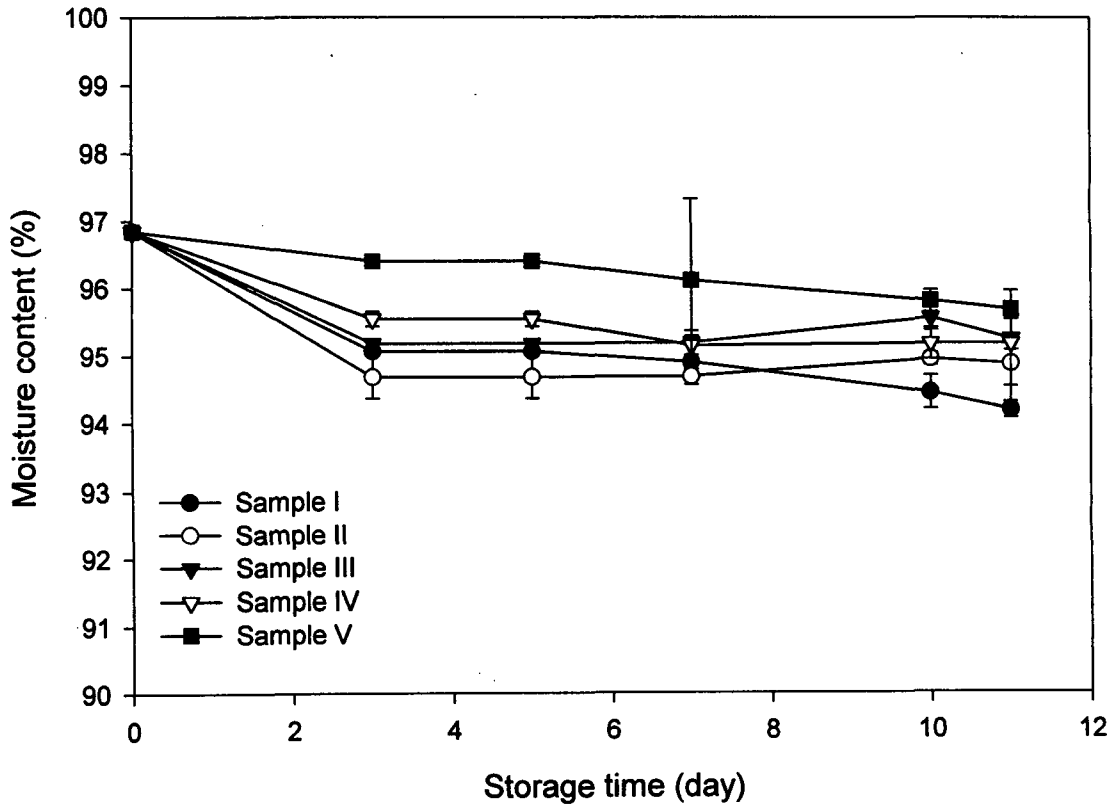


Fig. 4-9. Changes in moisture content of lettuce during storage at -1°C (legend as in Table 4-5).

이후 저장 11일째까지는 거의 변화가 없는 것으로 나타난 반면에 빙점강하제를 첨가하지 않고 냉수냉각한 처리구는 다소 미미한 감소 경향을 보여 주었다. 이와같은 현상은 빙점강하제 흡습에 따른 수분함량의 비율이 상대적으로 낮아졌기 때문으로 여겨진다. 그리고 치커리의 수분함량 변화도 상추와 마찬가지로 나타났다.

나) pH 및 산도의 변화

빙점강하제 처리를 한 셀러드용 절단채소 중 치커리에 대한 저장 중 pH 및 산도의 변화를 검토한 결과, Fig. 4-10에서 보는 바와같이 치커리의 초기 pH는 6.01이었으나 당류에 알콜 및 염을 첨가한 sampleⅣ 및 sampleⅢ과 냉수냉각한 sampleⅤ는 저장초기에 pH가 6.23, 6.08 및 6.05로 상승하였다가 감소하였으며, 당류 및 당류에 citric acid를 첨가한 sampleⅠ 및 sampleⅡ는 저장초기에 pH가 5.90 및 5.76으로 감소하였다가 상승하여 저장 7일 이후에는 모든 처리구가 초기치에 접근하는 경향을 보였다. 그리고, 산도의 변화는 Fig. 4-11에서 보는 바와같이 치커리의 초기 산도는 0.118%였으나 저장초기에 당류에 알콜 및 염을 첨가한 sampleⅣ 및 sampleⅢ은 냉수냉각한 sampleⅤ보다 낮게 나타났으나 당류 및 당류에 citric acid를 첨가한 sampleⅠ 및 sampleⅡ는 냉수냉각한 sampleⅤ보다 높은 값을 나타내었다. 또한 처리구중 당류에 염을 첨가한 sampleⅢ이 저장 10일째 산도 0.144%로 가장 안정적으로 보였다.

다) 표면색도 변화

빙점강하제 처리를 한 셀러드용 절단채소 중 상추 및 치커리에 대한 저장 중 표면색도 L, a, 및 b값의 변화를 Table 4-5에 나타내었다. 상추의 경우 표면색도의 변화는 저장기간의 경과에 따라 전반적으로 L값은 처리조건에 따른 다소간의 차는 있었으나 처리 직후에는 대체로 증가하였다가 감소하는 반면에 a값은 처리 직후에는 감소하였다가 저장기간에 따라 서서히 증가하는 경향을 보여 주었다. 즉, 밝기를 나타내는 L값은 당류에 알콜 및 염을 첨가한 sampleⅣ

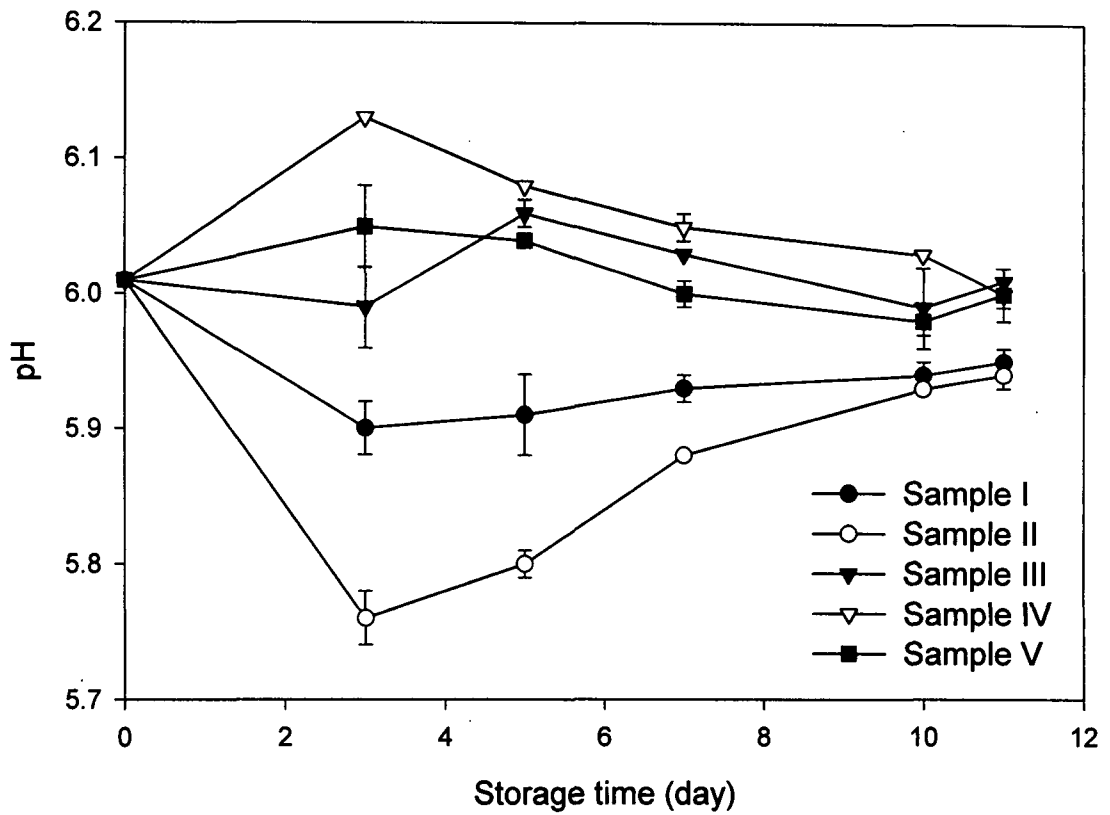


Fig. 4-10. Changes in pH of chicory during storage at -1°C
(legend as in Table 4-5)

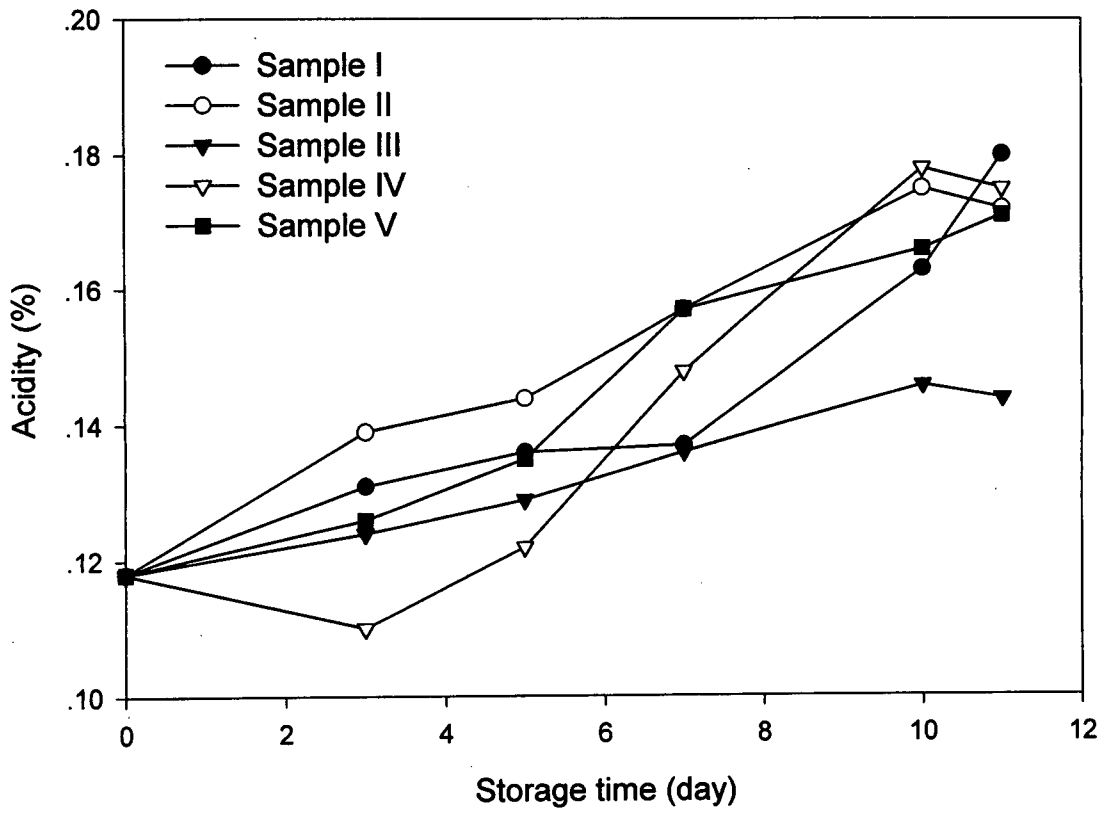


Fig. 4-11. Changes in acidity of chicory during storage at -1°C (legend as in Table 4-5).

Table 4-5. Changes in L, a and b values of lettuce and chicory during storage

Sample	Initial	Storage time (day)						
		3	5	7	10	11		
Lettuce	I	L	67.62±7.32	66.44±4.65	68.42±4.01	73.38±4.22	81.42±2.14	
		a	-2.23±3.75	-2.78±2.78	-1.61±3.03	-0.85±3.36	-2.11±1.75	
		b	21.25±6.41	18.30±6.89	21.37±5.44	13.80±4.49	15.76±4.72	
	II	L	74.69±3.62	73.65±1.87	68.75±4.70	76.86±3.08	70.88±6.47	
		a	-4.82±2.16	-1.77±2.75	-3.09±3.39	-2.87±1.28	-1.17±3.54	
		b	27.57±9.13	15.67±8.98	20.72±8.21	17.19±7.47	16.12±5.08	
	III	L	66.62±2.91	81.88±0.82	76.57±2.00	69.24±1.87	75.31±2.37	75.91±3.08
		a	-1.82±1.33	-3.79±0.50	-0.60±0.81	0.72±0.58	-1.73±1.87	-2.05±1.31
		b	18.79±4.67	17.20±2.53	14.52±1.78	16.10±1.63	18.39±3.69	21.23±5.11
	IV	L		78.10±1.69	73.00±1.11	73.00±2.25	73.00±3.71	66.02±0.88
		a		-5.21±2.12	-2.80±1.05	-1.05±2.36	-3.09±1.94	-0.26±2.20
		b		23.34±5.93	16.75±3.56	21.46±2.37	21.06±6.56	15.32±1.32
	V	L		73.00±3.01	73.00±1.89	73.00±6.86	73.00±2.30	72.23±9.17
		a		-2.85±0.98	-1.92±0.77	1.15±2.09	-1.45±2.81	1.14±3.70
		b		15.97±1.68	13.76±1.06	14.88±4.91	16.72±4.86	13.81±7.23
Chicory	I	L	49.55±1.87	50.04±1.88	51.37±1.36	50.88±2.01	51.07±3.02	
		a	-8.52±0.28	-7.75±0.73	-7.11±0.61	-8.44±0.30	-7.60±0.81	
		b	25.98±1.83	28.56±2.31	22.65±2.83	26.84±3.23	24.82±1.81	
	II	L	49.74±1.31	50.31±0.85	52.46±1.74	51.20±2.33	48.31±2.23	
		a	-8.37±0.13	-8.51±0.61	-6.19±0.70	-8.74±0.80	-6.95±0.26	
		b	25.13±1.55	26.70±1.04	21.28±2.88	29.24±2.38	24.77±3.73	
	III	L	50.86±0.76	49.69±1.26	50.03±1.68	49.55±3.02	46.11±3.65	48.45±3.58
		a	-8.68±0.46	-7.92±0.40	-8.74±0.79	-7.21±0.27	-8.34±0.22	-8.88±0.36
		b	26.50±1.57	24.84±3.65	24.21±0.90	23.22±1.26	30.69±3.30	27.43±1.65
	IV	L		48.97±1.21	51.63±2.37	50.98±2.00	47.40±2.57	48.16±1.46
		a		-9.20±0.68	-9.35±0.58	-7.48±0.79	-7.91±0.27	-7.62±1.03
		b		28.27±2.06	30.17±3.06	25.24±2.63	26.71±1.02	29.50±4.42
	V	L		49.70±1.64	51.72±1.31	48.44±1.44	49.40±1.39	51.23±1.06
		a		-8.06±0.11	-7.94±0.54	-8.08±1.28	-8.44±0.62	-7.10±0.48
		b		28.06±2.54	24.82±1.63	27.91±4.84	29.12±2.52	23.72±2.29

*Each data is means of triplicated measurements.

Sample I ; fructose:glucose:sucrose=1:1:1(-0.8~-0.9°C)

Sample II; fructose:glucose:sucrose: citric acid=2:1:1:0.5(-1.0~-1.1°C)

Sample III; fructose:glucose:sucrose:NaCl=2:1:1:0.5(-1.5~-1.6°C)

Sample IV; fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1(-2.5~-2.6°C)

Sample V; hydrocooling at 1°C

및 sampleⅢ에서 처리 직후 가장 높게 나타났으나 저장기간의 경과에 따라 지속적인 감소를 보였으며, 냉수냉각 처리한 sampleⅤ는 저장 11일까지 큰 변화를 보이지 않았으나 대부분의 시료가 빙결점 부근의 온도대이므로 부분동결된 상태였다. 그리고 당류만을 처리한 sampleⅠ은 타 처리구와는 반대로 저장초기부터 L값 및 a값이 서서히 증가하는 반면에 b값은 감소하는 반대현상을 보이는 것이 특징적이었다. 한편, 치커리의 경우는 저장 3일 후 L값의 변화는 처리구별에 따라 다소 간의 차이는 있으나 거의 유사하게 나타났으며, 저장기간의 경과에 따라 당류에 알콜, 염 및 citric acid를 첨가한 sampleⅣ, sampleⅢ 및 sampleⅡ에서는 L값은 서서히 감소하였으나 냉수냉각 처리한 sampleⅤ와 당류만을 처리한 sampleⅠ은 반대로 L값이 서서히 증가하는 현상을 보여 주었다. 이와같이 L값 및 b값의 변화가 적은 것은 저온에 의한 클로로필 함량의 낮은 감소율과 관련이 있는 것으로 추측된다.

라) 경도 변화

처리조건별에 따른 셀러드용 절단채소 중 셀러리의 저장기간에 따른 경도분석 결과를 Fig. 4-12에 나타내었다. 즉, 저장기간이 5, 7, 10, 11일 때 경도는 sampleⅠ의 경우 506.4, 498.1, 483.9, 422.0, sampleⅡ는 542.5, 506.3, 474.5, 459.4, sampleⅢ은 553.5, 519.8, 492.9, 450.5, sampleⅣ는 457.5, 456.2, 446.6, 438.0, sampleⅤ는 481.4, 450.2, 438.0, 408.2로 나타났으며, 이는 저장기간이 증가함에 따라 셀러리의 경도가 감소하는 것을 알 수 있다. 셀러리의 경도가 저장기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내는 것은 모든 처리구에서 동일하게 나타났으나 처리구별 감소의 폭은 다르게 나타났다. 본 연구에서는 처리구별 셀러리의 저장기간에 따른 경도의 차이를 분석하고자 분산분석(ANOVA)을 실시하였다. 분산분석은 통계프로그램인 SAS 6.11을 사용하였으며 저장기간에 따른 경도차이의 분석은 Duncan method를 사용하였다. 분산분석 결과는 Table 4-6에 나타낸 바와같이, sampleⅠ의 경우 F값은 2.72로 나타났으며 저장기간이 10일이 경과되면서 경도의 차이를 보이기 시작하였고, sampleⅡ의 경우에는 F

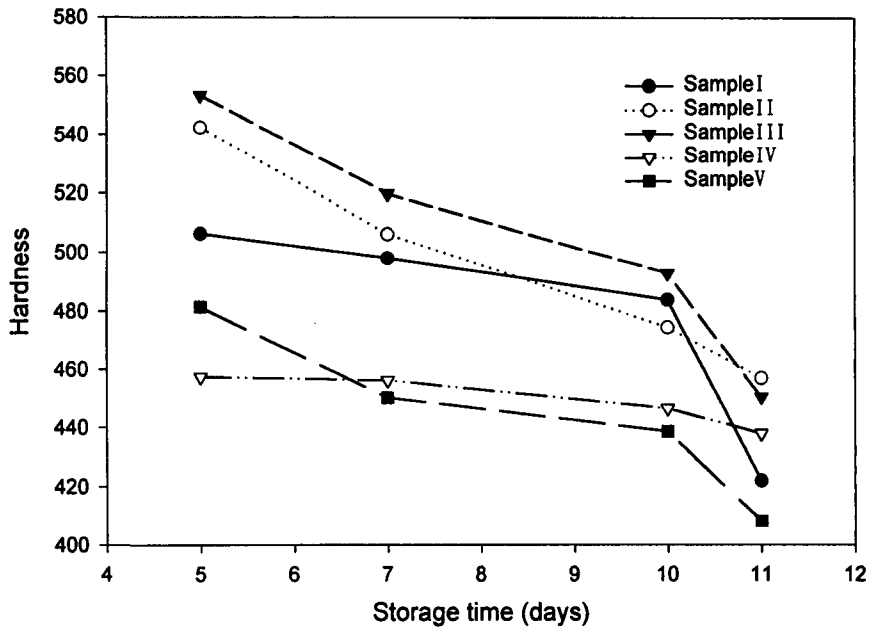


Fig. 4-12. Changes in hardness of selery according to storage at -1°C (legend as in Table 4-5).

Table 4-6. Changes in hardness of celery during storage at -1°C

Sample	Storage time (day)				F value
	5	7	10	11	
Sample I	506.4±47.6 ^a	498.1±46.2 ^a	483.9±99.4 ^{ab}	422.0±85.1 ^b	2.72
Sample II	542.5±72.0 ^a	506.3±50.1 ^{ab}	474.5±75.5 ^b	459.4±48.3 ^b	3.45
Sample III	553.5±64.2 ^a	519.8±51.3 ^a	492.9±81.7 ^{ab}	450.5±97.9 ^b	4.20
Sample IV	457.5±59.7 ^a	456.2±69.5 ^a	446.6±36.0 ^a	438.0±53.2 ^a	0.27
Sample V	481.4±90.0 ^a	450.2±81.9 ^{ab}	438.0±41.2 ^{ab}	408.2±43.8 ^b	1.99

Mean of 10th replication ± standard deviation

^{a,b,c)} Means with the same letter in the same row are not significantly different (p<0.05)

by Duncan method

*legend as in Table 4-5.

값이 3.45로 나타났으며 저장기간 7일에서 유의적인 차이를 나타내었다. sample III의 경우에는 F값은 4.20으로 나타났으며 저장기간이 10일에서 유의적인 차이를 나타내었으며, sample V의 경우에는 F값은 1.99로 저장기간 7일에서부터 유의적인 차이를 보이며, sample IV의 경우에는 F값이 0.27로서 저장기간 11일 동안에는 정도의 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

마) 관능적 품질 변화

처리조건별 저장기간에 따른 샐러드용 절단채소의 품질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 관능검사를 실시한 결과는 Table 4-7과 같다. 이취 등 7개 항목에 대한 평점은 처리구별에 따라 다소간의 차이는 있으나 대체적으로 당류 및 당류에 엮 및 에탄올을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료(sample I, III 및 IV)가 무처리한 시료(sample V)에 비해 저장 5일째까지는 다소 우수한 관능 평점을 얻고 있었으며 시료간에 5% 수준에서 유의성이 있는 것으로 나타났다. 그리고, 냄새의 경우 저장 7일째까지는 무처리구를 제외한 모든 빙점강하제 처리구에서 높은 평점을 얻어 sample II가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 갈변 및 변색, 조직감의 경우는 타 시료에 비해 당류에 에탄올을 혼합한 10w/w% 용액에 처리한 sample IV가 저장 7~9일째까지 우수하였고, 전반적인 기호도에서는 저장 7일째까지 sample IV가 가장 양호하게 나타났다.

Table 4-7. Changes in organoleptic characteristics of cut-vegetables during storage at -1°C

	Sample	Storage time (day)					
		1	3	5	7	9	11
Off flavor	I	5.00 ^a	4.70 ^{ab}	4.78 ^a	4.40 ^a	3.60 ^{ab}	2.80 ^a
	II	5.00 ^a	4.90 ^a	4.44 ^a	4.60 ^a	3.60 ^{ab}	3.10 ^a
	III	4.78 ^{ab}	5.00 ^a	4.56 ^a	4.00 ^a	3.85 ^a	3.40 ^a
	IV	4.61 ^b	4.40 ^b	4.67 ^a	4.10 ^a	3.30 ^{ab}	3.50 ^a
	V	4.89 ^{ab}	4.85 ^a	4.44 ^a	3.80 ^a	3.00 ^b	1.70 ^b
Browning of cut surface	I	4.67 ^a	4.90 ^a	4.00 ^b	4.30 ^a	3.20 ^{cd}	3.10 ^b
	II	4.78 ^a	3.80 ^b	3.94 ^b	4.50 ^a	3.70 ^b	3.00 ^b
	III	4.78 ^a	4.50 ^a	4.17 ^{ab}	3.60 ^b	3.50 ^{bc}	2.90 ^b
	IV	4.83 ^a	4.60 ^a	4.72 ^a	4.70 ^a	4.20 ^a	4.00 ^a
	V	4.83 ^a	4.50 ^a	3.78 ^b	3.40 ^b	3.00 ^d	2.20 ^c
Change of color	I	4.78 ^{ab}	4.70 ^a	3.89 ^{ab}	4.40 ^a	2.90 ^b	3.10 ^b
	II	4.33 ^b	3.90 ^b	3.78 ^{ab}	4.10 ^a	3.00 ^b	3.10 ^b
	III	4.56 ^{ab}	4.20 ^{ab}	4.22 ^{ab}	3.50 ^b	3.20 ^b	2.50 ^c
	IV	4.89 ^a	4.65 ^a	4.44 ^a	4.40 ^a	4.20 ^a	4.00 ^a
	V	4.89 ^a	4.80 ^a	3.56 ^b	3.20 ^b	2.60 ^b	1.80 ^d
Softening of texture	I	4.67 ^a	4.45 ^a	4.33 ^a	4.30 ^a	3.55 ^b	3.10 ^{ab}
	II	4.78 ^a	4.40 ^a	4.00 ^a	3.80 ^a	3.70 ^{ab}	3.00 ^b
	III	4.67 ^a	4.20 ^a	4.11 ^a	3.80 ^a	3.50 ^b	3.20 ^{ab}
	IV	4.78 ^a	4.70 ^a	4.44 ^a	4.00 ^a	4.30 ^a	3.80 ^a
	V	4.89 ^a	4.75 ^a	4.33 ^a	3.80 ^a	3.40 ^b	3.50 ^{ab}
Browning & lesion of yellowish leaf	I	4.78 ^a	4.60 ^a	4.11 ^a	4.30 ^a	3.50 ^{ab}	3.50 ^{ab}
	II	4.67 ^a	4.00 ^b	3.78 ^a	4.10 ^a	3.10 ^b	3.00 ^{ab}
	III	4.67 ^a	4.60 ^a	4.33 ^a	3.80 ^a	3.30 ^{ab}	3.10 ^{ab}
	IV	4.89 ^a	5.00 ^a	4.67 ^a	4.40 ^a	4.10 ^a	3.80 ^a
	V	4.89 ^a	4.80 ^a	4.11 ^a	4.00 ^a	3.40 ^{ab}	2.70 ^b
Yellowing of green leaf	I	4.89 ^a	4.70 ^a	4.11 ^b	4.40 ^a	3.80 ^a	3.40 ^{ab}
	II	4.89 ^a	3.90 ^b	3.78 ^b	4.60 ^a	3.10 ^b	2.90 ^b
	III	4.78 ^a	4.60 ^a	4.00 ^b	4.20 ^a	3.50 ^{ab}	3.50 ^{ab}
	IV	4.89 ^a	5.00 ^a	4.78 ^a	4.65 ^a	3.90 ^a	3.70 ^a
	V	5.00 ^a	4.65 ^a	3.89 ^b	4.20 ^a	3.40 ^{ab}	3.10 ^{ab}
Darkening of green leaf	I	4.78 ^a	4.80 ^a	4.44 ^a	4.60 ^a	3.90 ^{ab}	3.50 ^{ab}
	II	4.67 ^a	4.50 ^a	4.00 ^a	4.20 ^a	3.10 ^b	3.10 ^b
	III	4.67 ^a	4.80 ^a	4.00 ^a	4.20 ^a	3.70 ^{ab}	3.10 ^b
	IV	5.00 ^a	4.90 ^a	4.44 ^a	4.60 ^a	4.30 ^a	4.00 ^a
	V	5.00 ^a	4.90 ^a	4.22 ^a	4.70 ^a	3.70 ^{ab}	3.10 ^b
Overall acceptance	I	4.67 ^a	4.55 ^{ab}	4.00 ^{ab}	4.00 ^{ab}	3.35 ^b	2.80 ^b
	II	4.67 ^a	3.50 ^c	3.67 ^b	4.05 ^{ab}	3.00 ^b	2.90 ^b
	III	4.78 ^a	4.15 ^b	4.00 ^{ab}	3.50 ^{bc}	3.30 ^b	3.00 ^b
	IV	4.72 ^a	4.75 ^a	4.67 ^a	4.55 ^a	4.15 ^a	3.70 ^a
	V	4.78 ^a	4.55 ^{ab}	3.55 ^b	3.20 ^c	3.00 ^b	2.00 ^c

* Each data is means of 10 sensory evaluation values.

* ^{a,b,c,d} Means with same superscripts in a row are not significantly different ($p < 0.05$).

* legend as in Table 4-5

2) 딸기 및 딸기페이스트

가) 처리조건에 따른 딸기 페이스트의 품질특성

딸기 페이스트의 가용성 고형분(°Brix)을 측정한 결과(Fig. 4-13), 빙점강하제를 첨가하지 않은 무처리구의 초기치는 8.9~9.0 °Brix 정도를 나타내어 저장 중에도 거의 변화가 없었으나 빙점강하제를 첨가한 처리구는 10w/w%의 fructose, glucose, sucrose 등을 첨가함으로써 17.4~18.4 °Brix 정도의 높은 당도를 보여 주었다. 저장중 가용성 고형분의 변화는 저장 7일째부터 미미한 감소 경향을 나타냈으나 저장 15일째에 약 0.1 °Brix 정도가 감소하므로써 가용성 고형분의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 4-14는 pH의 변화를 나타낸 것으로 딸기 페이스트의 무처리구의 pH 초기치는 4.08 수준을 나타냈으나 sample II (fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1, 10w/w%)의 경우 시료 처리 후 점차적으로 증가하여 저장 4일째 4.16으로, 저장 7일째는 일시적으로 감소하는 경향을 보였으나 다시 증가하여 저장 15일째에는 4.17을 나타냈다.

sample I (fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5, 10w/w%)은 저장 초기부터 서서히 감소하여 저장 15일째에는 4.04를 나타냈다. 무처리구의 pH는 저장 7일째 4.16까지 점차적으로 증가하였다가 이후 급격히 감소하여 저장 15일째에는 4.01을 나타냈다.

그리고 산도(Fig. 4-15)를 측정한 결과, 무처리구와 sample II는 저장 4일까지 각각 0.68과 0.64%로 감소하였다가 다시 점차적으로 증가하여 저장 15일째에 무처리구가 0.80, sample II는 0.69%를 나타낸 반면에 sample I은 ascorbic acid로 인해 산도가 초기 0.73%에서 0.98%로 급격히 증가하였으며 저장 10일 이후 서서히 증가하여 1.0% 이상의 값을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 비타민 C를 분석한 결과(Fig. 4-16) 무처리구는 초기치 21 mg% 정도를 나타냈으나 무처리구와 sample II의 경우는 저장기간이 경과하면서 서서히 감소하여 저장 15일째에는 무처리구가 7.3 mg%, sample II가 6.3 mg% 정도를 나타냈다. 이와같이 두 처리구간의 감소 경향은 유사하였으나 비타민 C의 함량은 sample II가 무처리구

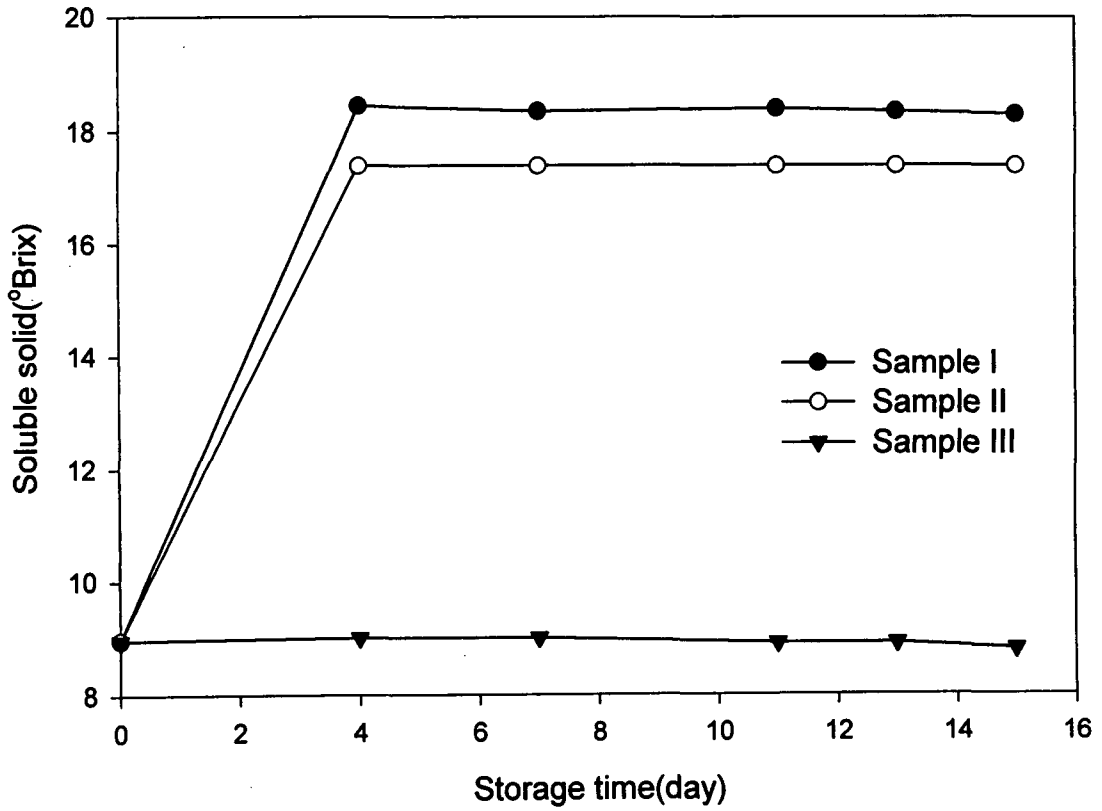


Fig. 4-13. Changes in soluble solid of strawberry paste during storage
 Sample I; fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5 (w/w%),
 Sample II; fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1 (w/w%),
 Sample III; non-treatment.

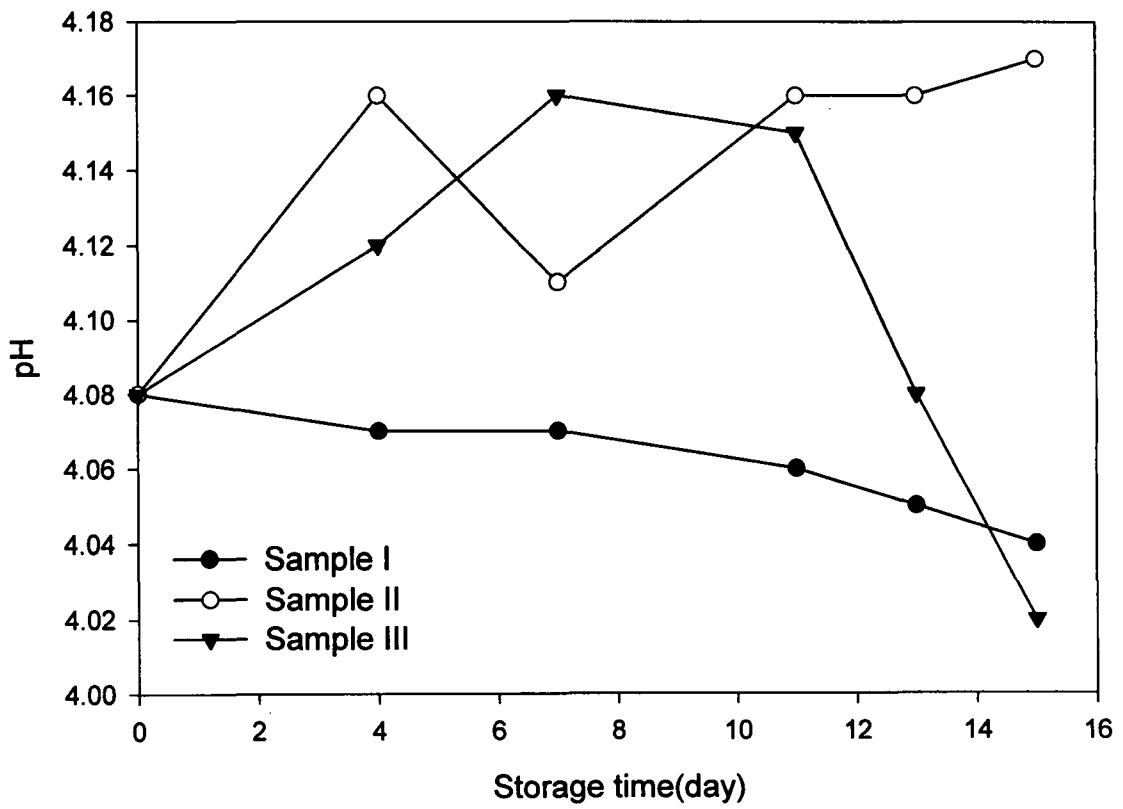


Fig. 4-14. Changes in pH of strawberry paste during storage (legend as in Fig. 4-13).

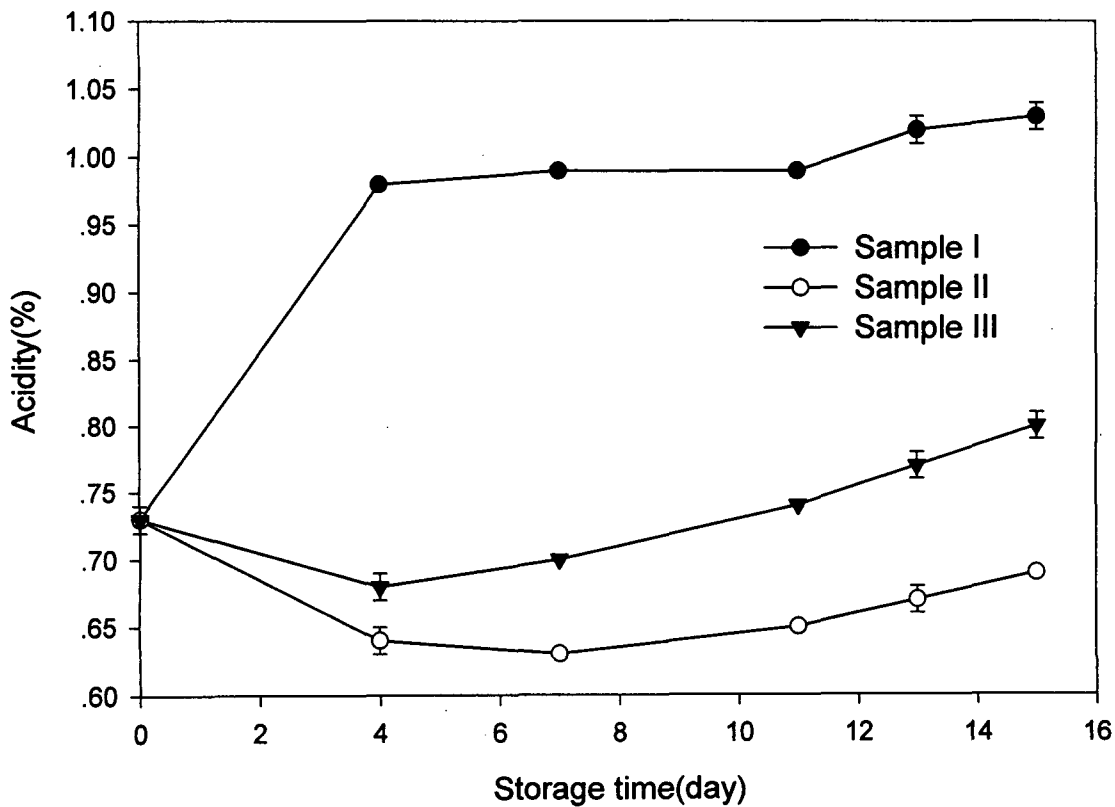


Fig. 4-15. Changes in acidity of strawberry paste during storage (legend as in Fig. 4-13).

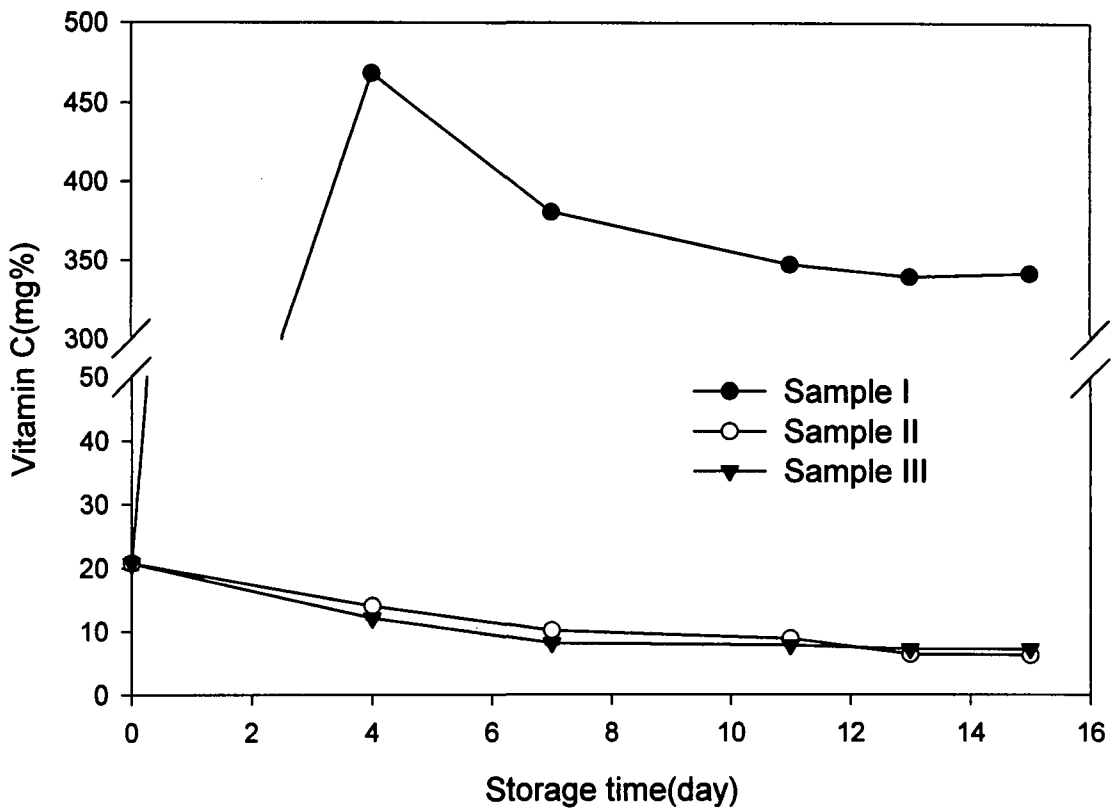


Fig. 4-16. Changes in vitamin C of strawberry paste during storage (legend as in Fig. 4-13).

에 비해 다소 많이 감소하는 것으로 나타났다. 한편 sample I 은 ascorbic acid 가 약 1% 이상 첨가되었으므로 저장 초기에는 약 470 mg% 정도의 매우 높은 함량을 나타내었다가 저장 7일째에 약 90 mg%가 감소하였다. 그 이후에는 서서히 감소하여 저장 15일째에도 약 340 mg%의 함량을 가지는 것으로 나타났다. 한편, 딸기 페이스트의 이취(off-odor), 색(color), 향(flavor), 맛(taste) 등의 전반적인 기호도를 5점 기호 척도법을 이용하여 관능평가를 실시한 결과(Table. 4-8), 저장 1일째는 이취, 색, 향, 맛 등은 처리구간에 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났고, 전반적인 기호도는 sample II > sample I > sample III의 순으로 나타났다. 저장 9일째까지 이취, 색, 향, 맛, 전반적인 기호도 모두 sample II와 sample I 간에는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났으며 또한, 무처리구는 타 처리구에 비해 낮은 이취, 색, 향, 맛, 전반적인 기호도 모두 낮은 것으로 나타났다. 저장 11일째는 색의 경우만 sample II가 가장 좋고, 그 다음이 sample I, 무처리 순으로 나타났으며, 그 외 항목은 sample II와 sample I 간에는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났고, 역시 무처리가 가장 낮은 것으로 평가되었다. 저장 13일째부터 무처리구는 어느 정도 부패가 진행되어 관능평가를 실시할 수 없었으며 저장 15일까지 sample II와 sample I 처리구 간에는 모든 항목에서 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 전반적인 기호도를 살펴볼 때 sample II가 저장 15일까지 가장 높은 평점을 얻은 것으로 나타났다.

나) 처리조건에 따른 딸기의 품질특성

딸기의 가용성 고형분을 측정된 결과, Fig. 4-17과 같이 빙점강하제를 첨가하지 않은 무처리구의 초기치는 10.9~11.0 °Brix 정도를 나타내어 저장 2일째까지는 냉수냉각 처리한 sample III에서만 약 0.5 °Brix 정도가 낮아졌고 그 외 처리구는 초기치와 변화가 없었다. 그러나 무처리는 저장 4일째에 10.4 °Brix로 초기치에 비해 약 0.6 °Brix 정도 감소하여 저장 8일째는 약 9.6 °Brix를 나타내었다. 당류에 ascorbic acid를 혼합한 sample I 은 저장 4일째 9.4~9.5 °Brix로 급격히 감소하였다가 다시 증가하여 저장 6일째는 10.4~10.5 °Brix를

Table 4-8. Changes in organoleptic characteristics of strawberry paste during storage

	Sample	Storage time (days)						
		1	4	7	9	11	13	15
Off-odor	I	5.00 ^a	4.80 ^a	4.30 ^a	4.20 ^a	4.30 ^a	3.90 ^a	3.60 ^a
	II	4.90 ^a	4.70 ^a	4.20 ^a	4.10 ^a	3.65 ^a	3.80 ^a	3.40 ^a
	III	5.00 ^a	3.90 ^b	2.60 ^b	2.10 ^b	2.15 ^b	-	-
Color	I	4.80 ^a	4.50 ^a	4.60 ^a	4.30 ^a	4.40 ^a	3.60 ^a	3.70 ^a
	II	4.50 ^a	4.40 ^a	3.60 ^b	3.40 ^b	3.30 ^b	3.20 ^a	2.80 ^a
	III	4.50 ^a	3.70 ^b	3.10 ^b	2.60 ^c	2.60 ^c	-	-
Flavor	I	4.10 ^a	4.60 ^a	4.30 ^a	3.90 ^a	3.70 ^a	3.40 ^a	3.10 ^a
	II	4.30 ^a	4.60 ^a	4.30 ^a	4.00 ^a	3.70 ^a	3.80 ^a	3.30 ^a
	III	3.80 ^a	3.60 ^b	2.70 ^b	2.10 ^b	2.10 ^b	-	-
Taste	I	4.10 ^a	4.30 ^a	4.30 ^a	3.50 ^a	3.60 ^a	3.30 ^a	2.70 ^a
	II	4.30 ^a	4.30 ^a	4.20 ^a	4.00 ^a	4.00 ^a	3.70 ^a	3.20 ^a
	III	3.80 ^a	3.10 ^b	2.20 ^b	1.70 ^b	1.70 ^b	-	-
Overall acceptance	I	4.30 ^{ab}	4.40 ^a	4.20 ^a	3.80 ^a	3.70 ^a	3.30 ^a	3.00 ^a
	II	4.50 ^a	4.30 ^a	4.10 ^a	3.85 ^a	3.80 ^a	3.70 ^a	3.05 ^a
	III	3.70 ^b	2.90 ^b	2.10 ^b	2.10 ^b	2.00 ^b	-	-

Each data is means of 10 sensory evaluation values.

^{a,b,c}Means with same superscripts in a row are not significantly different($p < 0.05$).

I :fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5 (10 w/w%), storage temp.: $-1.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$,

II :fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1 (10 w/w%), storage temp.: $-2.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$,

III:non-treatment. storage temp.: $5.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

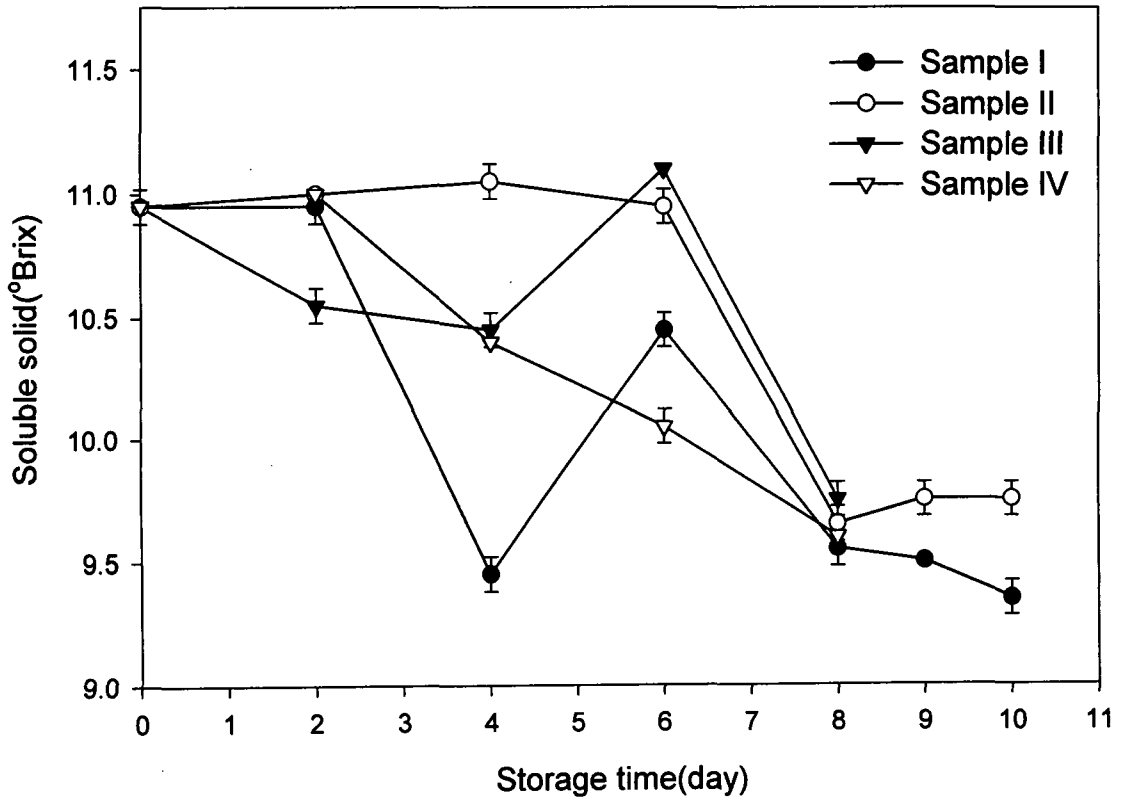


Fig. 4-17. Changes in soluble solid of strawberry during storage (legend as in Table 4-9).

나타냈으며 저장 8일째에 다시 9.5~9.6 °Brix 정도로 낮아져 저장 10일째까지 서서히 감소되는 것으로 나타났다. 그리고 당류에 ethyl alcohol을 혼합한 sampleⅡ는 저장 4일째까지는 약간 증가하다가 다시 감소하여 저장 8일째는 9.6~9.7 °Brix로 급격히 감소하였다가 그 이후 약간 증가하는 것으로 나타났다. 냉수냉각 처리한 sampleⅢ은 저장 4일째까지 감소하다가 6일째에 초기치 보다 조금 높아졌으나 다시 급격히 감소하여 9.7~9.8 °Brix로 낮아졌다. 이상과 같은 결과로 볼 때 가용성 고형분은 모든 처리구에서 저장 8일째 급격히 낮아지는 것으로 나타났다. pH의 변화는 Fig. 4-18과 같이 초기치가 4.31~4.33 정도를 나타냈으나 저장 초기부터 모든 처리구에서 pH가 낮아졌으며 감소되는 경향도 유사하게 나타났다. 그 중 당류에 에탄올을 혼합한 sampleⅡ가 가장 완만한 감소를 보였고, ascorbic acid를 혼합한 sampleⅠ은 저장 9일에서 10일 사이에 급격한 감소를 보여 3.67~3.69로 낮아졌으나 두 처리구는 냉수냉각한 처리구와 무처리구에 비해 다소 높은 pH를 유지하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 딸기가 성숙됨에 따라서는 pH가 증가하고 산도가 감소되나 딸기를 저장하는 동안 초기치에 비해 pH는 유의적으로 감소한다는 Martinez-Javega, J. M.등의 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 산도는 Fig. 4-19와 같이 초기치가 0.78~0.79%를 나타냈으며, 저장 2일째 sampleⅠ과 sampleⅢ은 0.79~0.80%로 초기치와 유사한 값을 나타냈으나 sampleⅡ는 0.64~0.65%로 많은 감소를 보인 반면 무처리한 sampleⅣ는 0.90~0.91로 초기치에 비해 많은 증가를 보였다. sampleⅡ는 저장 2일째부터는 다시 서서히 증가하였다가 저장 8일째에 감소하였으며 sampleⅠ은 저장 6일째부터 서서히 감소하다가 저장 8일째부터 급격한 감소를 보였다. sampleⅢ과 무처리구의 경우는 저장 6일째까지 감소하였다가 저장 8일째에 다시 증가하는 경향을 보였다. 한편, 딸기의 저장중 비타민 C의 변화를 분석한 결과, Fig. 4-20과 같이 초기치는 72~73 mg%로 비교적 높은 함량으로 나타났다. 또한 sampleⅠ은 ascorbic acid가 첨가되었으므로 저장 초기에는 오히려 증가를 보였으며 그 외 처리구에서는 모두 감소되었는데 무처리와 냉수냉각 처리구보다 당류에 에탄올을 혼합한 처리구에서 더 급격한 감소를 보였다. 그러나 비타

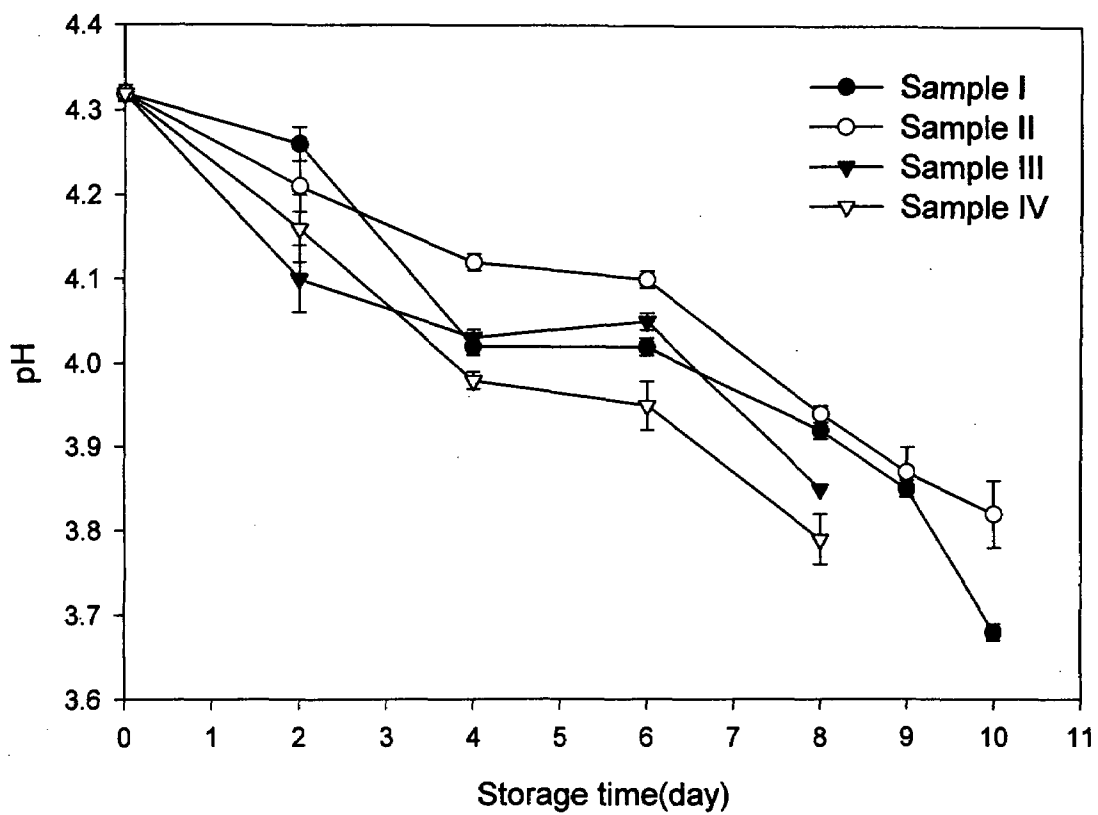


Fig. 4-18. Changes in pH of strawberry during storage (legend as in Table 4-9).

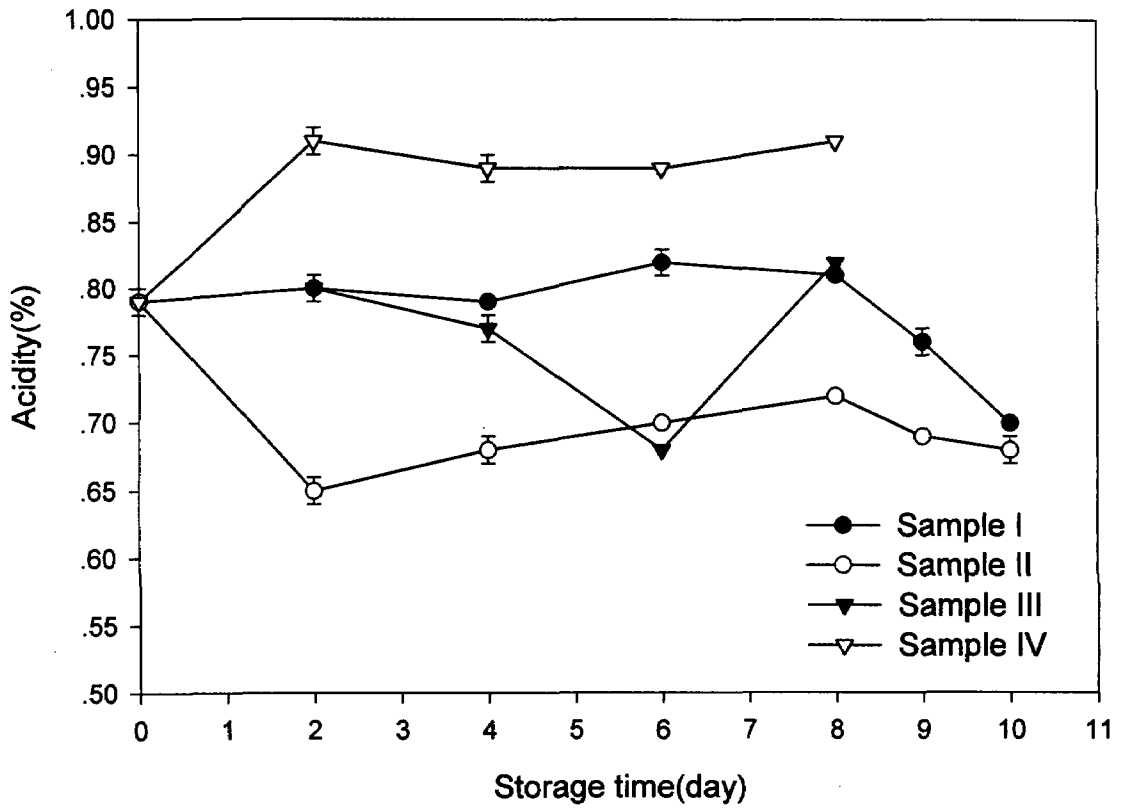


Fig. 4-19. Changes in acidity of strawberry during storage (legend as in Table 4-9).

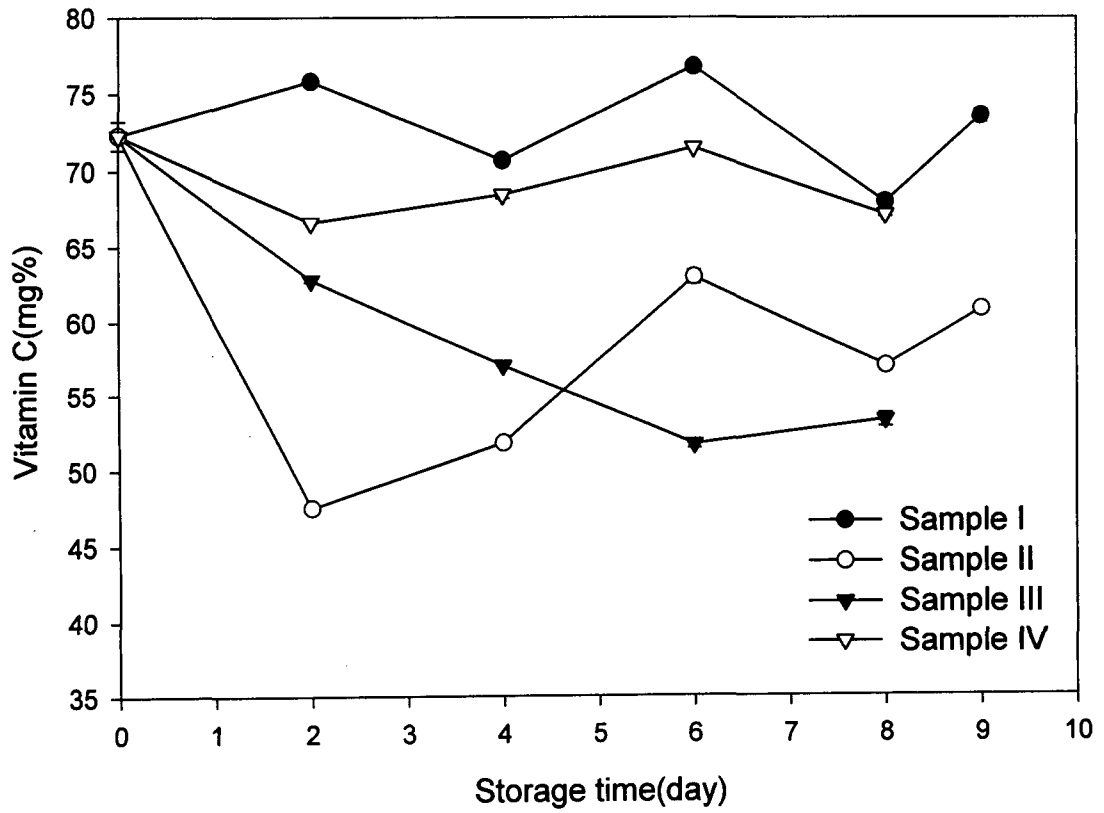


Fig. 4-20. Changes in vitamin C of strawberry during storage (legend as in Table 4-9).

민 C는 수용성이므로 저장기간이 경과함에 따라 냉수냉각 처리한 sampleⅢ은 계속적인 감소를 보여 약 52mg%까지 감소하였으며 무처리구는 저장 2일째에 약 6~7 mg%의 감소를 보이다가 그 이후에는 거의 감소되지 않는 것으로 나타났다. sampleⅡ는 저장 초기에 급격한 감소를 보였으나 다시 그 함량이 증가하여 저장 10일에 약 61 mg%를 유지하였으며 sample I 은 저장 9일째까지 초기치 함량을 그대로 유지하였다.

그리고 딸기의 딸기향(strawberry-odor), 발효취(fermented odor), 향(flavor), 조직감(texture), 맛(taste) 등의 전반적인 기호도를 5점 기호 척도법을 이용하여 관능평가를 실시한 결과(Table. 4-9), 저장 1일째는 전반적인 기호도를 제외한 모든 항목에서 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 전반적인 기호도는 sample I > sampleⅢ > sampleⅡ > 무처리구 순으로 나타났다. 저장 2일째부터 딸기향에 있어 차이를 보여 sample I > sampleⅡ > 무처리구 > sampleⅢ 순으로 나타났으며, 전반적인 기호도는 역시 sample I 이 가장 높은 것으로 나타났다. 그 외의 항목은 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 저장 4일째부터는 조직감을 제외한 모든 항목에서 처리구간에 차이를 보였는데 모든 항목에서 sample I 이 가장 좋은 것으로 나타났다. 저장 6일째에도 조직감을 제외한 모든 항목에서 처리구간에 차이를 보였는데 역시 sample I 이 가장 좋은 것으로 나타났다. 그 이후에는 냉수냉각한 처리구와 무처리구는 어느 정도 부패가 진행되어 관능 평가를 실시하기에 부적합하였다. 이러한 결과로 볼 때, 당류에 ascorbic acid를 혼합한 sample I 이 저장 10일까지 비교 평가한 결과 모든 항목에서 관능적 평점이 높게 나타났다.

다) 소요 에너지 산출 비교

딸기 페이스트의 저장에 소요되는 에너지를 계산한 결과는 Fig. 4-21과 같다. Fig. 4-21에서 보는 바와같이 초기온도 10℃의 딸기 페이스트(미동결 및 동결시의 비열; 0.696 kcal/kg℃, 0.262 kcal/kg℃)를 사용하여 빙점부근의 일정 온도까지 저온저장한 경우, 빙점강하제 처리구는 -3℃~-13℃의 빙점강하에 따라 9.1 cal

Table 4-9. Changes in organoleptic characteristics of raw strawberry during storage

	Sample	Storage time (days)					
		1	2	4	6	8	10
Strawberry odor	I	4.60 ^a	4.70 ^a	4.40 ^a	4.50 ^a	3.40 ^a	3.80 ^a
	II	4.50 ^a	4.20 ^{ab}	3.90 ^a	3.70 ^b	2.80 ^a	2.80 ^b
	III	4.80 ^a	3.80 ^b	3.20 ^b	3.40 ^{bc}	-	-
	IV	4.20 ^a	4.10 ^{ab}	3.10 ^b	2.80 ^c	-	-
Fermented odor	I	5.00 ^a	4.70 ^a	4.70 ^a	4.30 ^a	3.60 ^a	3.90 ^a
	II	4.50 ^a	3.80 ^a	4.00 ^{ab}	3.10 ^b	3.40 ^a	2.70 ^b
	III	5.00 ^a	4.20 ^a	4.00 ^{ab}	3.70 ^{ab}	-	-
	IV	4.70 ^a	4.40 ^a	3.50 ^b	3.40 ^b	-	-
Flavor	I	5.00 ^a	4.70 ^a	4.90 ^a	4.30 ^a	4.00 ^a	3.90 ^a
	II	4.70 ^a	4.50 ^a	4.60 ^a	3.60 ^{ab}	3.40 ^a	3.00 ^b
	III	4.90 ^a	4.10 ^a	3.40 ^b	3.20 ^b	-	-
	IV	4.80 ^a	4.30 ^a	3.30 ^b	3.20 ^b	-	-
Texture	I	4.90 ^a	4.20 ^a	4.10 ^a	3.80 ^a	3.50 ^a	3.40 ^a
	II	4.20 ^a	3.10 ^a	3.20 ^a	2.30 ^b	1.90 ^b	2.00 ^b
	III	4.30 ^a	4.10 ^a	3.70 ^a	4.00 ^a	-	-
	IV	4.30 ^a	4.10 ^a	3.40 ^a	3.60 ^a	-	-
Taste	I	4.40 ^a	4.10 ^a	4.40 ^a	4.00 ^a	3.20 ^a	3.60 ^a
	II	4.10 ^a	4.00 ^a	3.80 ^{ab}	3.10 ^b	2.40 ^a	2.70 ^b
	III	4.00 ^a	3.80 ^a	3.10 ^{bc}	3.30 ^{ab}	-	-
	IV	3.80 ^a	3.70 ^a	3.00 ^c	2.90 ^b	-	-
Overall acceptance	I	4.80 ^a	4.60 ^a	4.20 ^a	3.90 ^a	3.45 ^a	3.80 ^a
	II	4.30 ^{ab}	3.80 ^b	3.45 ^b	2.70 ^{bc}	2.70 ^b	2.50 ^b
	III	4.60 ^a	3.25 ^b	2.70 ^c	3.15 ^b	-	-
	IV	3.75 ^b	3.60 ^b	2.75 ^c	2.50 ^c	-	-

I: fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5 (10 w/w%), storage temp.: -1°C

II: fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1 (10 w/w%), storage temp.: -1°C,

III: hydrocooling, storage temp.: 5°C,

IV: non-treatment, storage temp.: 5°C.

Each data is means of 10 sensory evaluation values.

^{a,b,c}Means with same superscripts in a row are not significantly different(p<0.05).

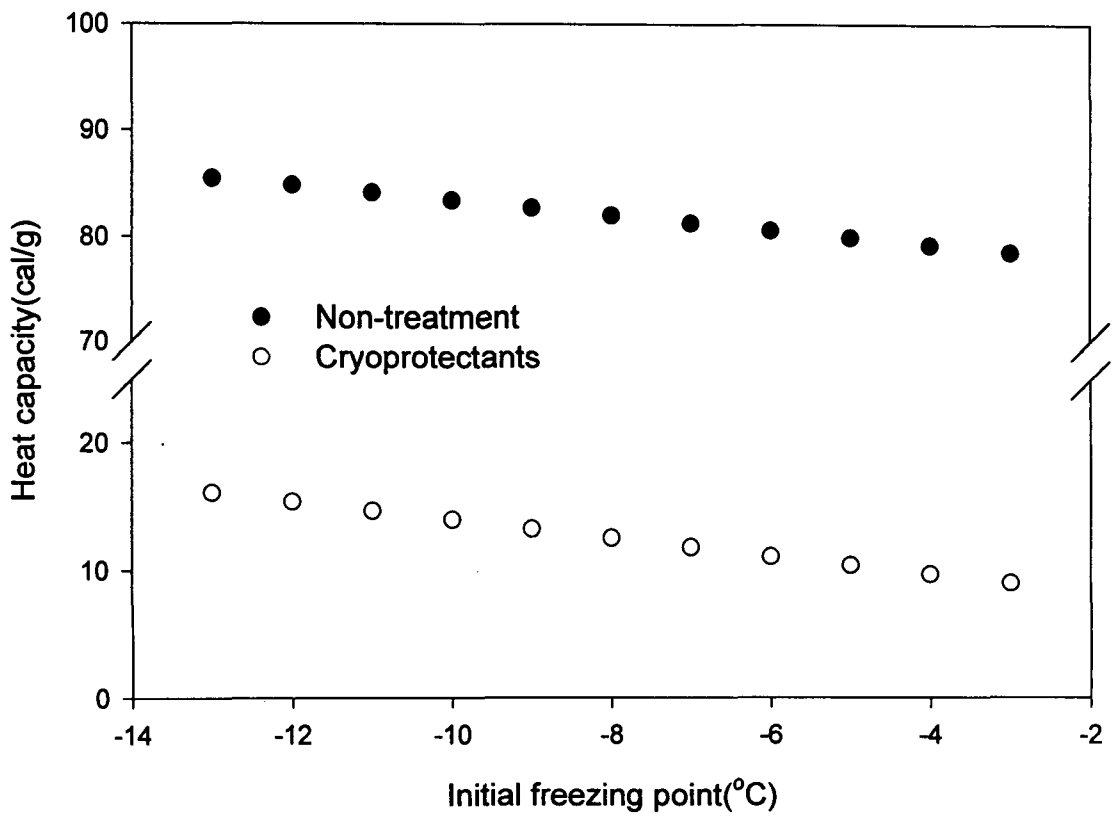


Fig. 4-21. Heat capacity of strawberry paste treated with cryoprotectants.

/g에서 16.0 cal/g인 반면에 빙점강하제를 첨가하지 않은 무처리구는 78.5 cal/g에서 85.5 cal/g이 각각 소요되었다. 따라서 빙점강하제를 이용하면 저장시의 소요에너지는 81.3%~88.5%의 절약효과를 얻을 수 있을 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 Ithaca는 사과를 18℃에서 -15.5℃로 저온저장하는 데 빙점강하제를 이용하면 약 45%의 에너지 절약효과를 얻을 수 있다고 보고 한 것과, eclair filling(크림을 이용한 서양과자의 일종)을 동일 조건으로 저온저장할 때 약 55%의 에너지 절약효과를 얻을 수 있다고 보고한 것과도 일치함을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4-22는 딸기 페이스트의 빙점강하에 따른 소요 에너지의 절약효과를 나타낸 것으로 일정한 초기온도에서는 빙점이 내려갈수록 소요 에너지 절약효과는 커진다는 것을 알 수 있었다.

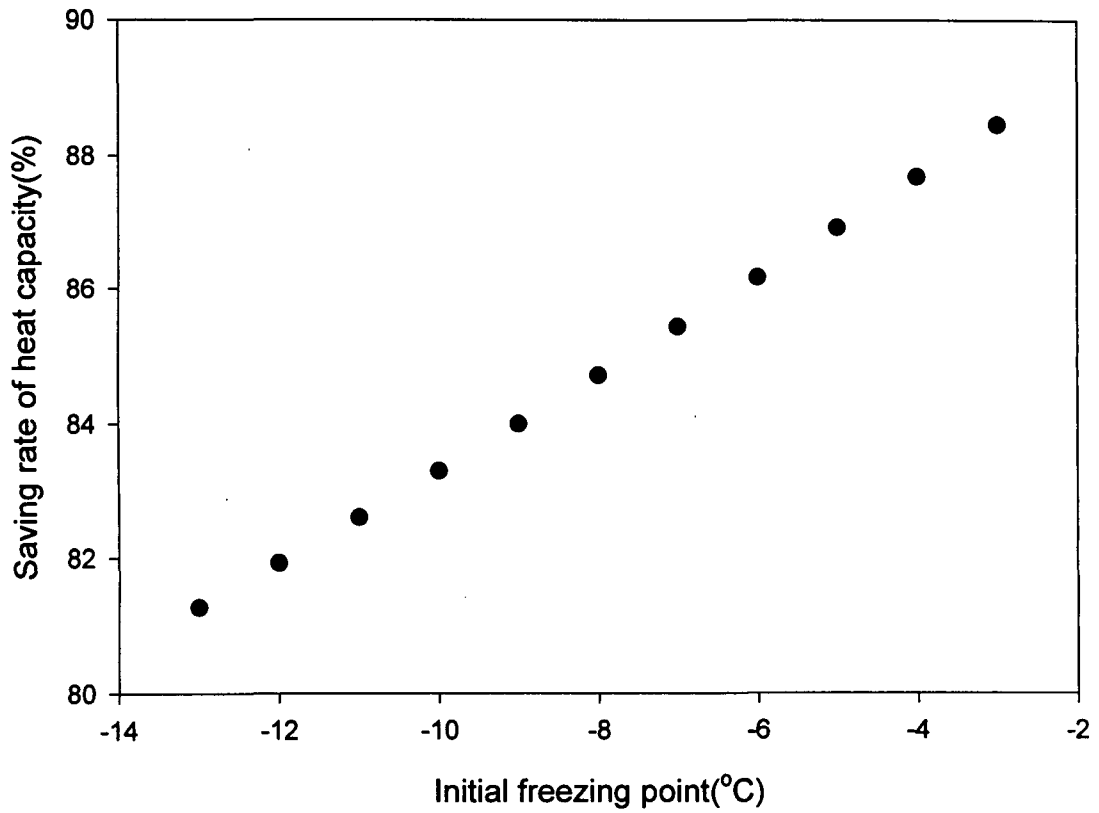


Fig. 4-22. Saving rate of requirement energy by freezing point depression in strawberry paste.

3) 아가리쿠스 버섯

가) 중량감소율의 변화

일반적으로 버섯류는 왕성한 호흡작용과 증산작용으로 인해 저장성이 거의 없는 품목으로 현재 산지에서는 대부분 채취 및 수확량에 따라 출하조절을 거쳐 판매되기 때문에 채취농가 뿐만아니라 국가적으로도 많은 경제적 손실을 감수하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 저장성이 매우 약한 아가리쿠스 버섯의 저장성을 증진시키기 위한 방안의 하나로 아가리쿠스 버섯을 fructose와 sorbitol을 혼합한 10w/w% 용액, fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 각각 5분간 침지·탈수한 다음 보습 씨트로 개체 포장한 아가리쿠스 버섯을 1kg 씩 스티로폴 박스에 포장하여 전자는 -0.5°C 에서, 후자는 -1.5°C 에서 저장실험을 수행하였으며, 대조구로서는 무처리한 시료를 동일한 방법으로 포장한 후 1°C 에 저장하면서 빙온저장의 효과를 비교 분석하였다. 아가리쿠스 버섯의 빙온저장 중 중량감소율의 변화는 Fig. 4-23과 같다. 무처리하여 1°C 의 저온 저장한 아가리쿠스 버섯은 저장 1일후 0.1% 수준에서 저장 4일째 까지 급격히 증가하여 0.3%의 중량감소율을 보인 반면에 fructose와 sorbitol을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료와 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료는 저장후 3일째까지 0.1% 수준이며, 특히, fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료의 중량감소율은 저장 7일째 0.15% 수준으로 나타났다. 이와같이 빙점강하제를 이용한 빙온저장은 일반 저온저장보다 중량감소율을 약 2~3배 이상 억제하는 효과를 나타냈으며, 이러한 효과는 온도강하에 따른 호흡 및 증산작용 등에 의하여 일어나는 결과이기 때문에 중량감소율을 억제할 수 있음은 아가리쿠스 버섯의 선도연장효과가 매우 우수함을 알 수 있다.

나) pH 및 산도의 변화

아가리쿠스 버섯의 빙점강하제 처리에 의한 저장중 품질변화를 살펴보기

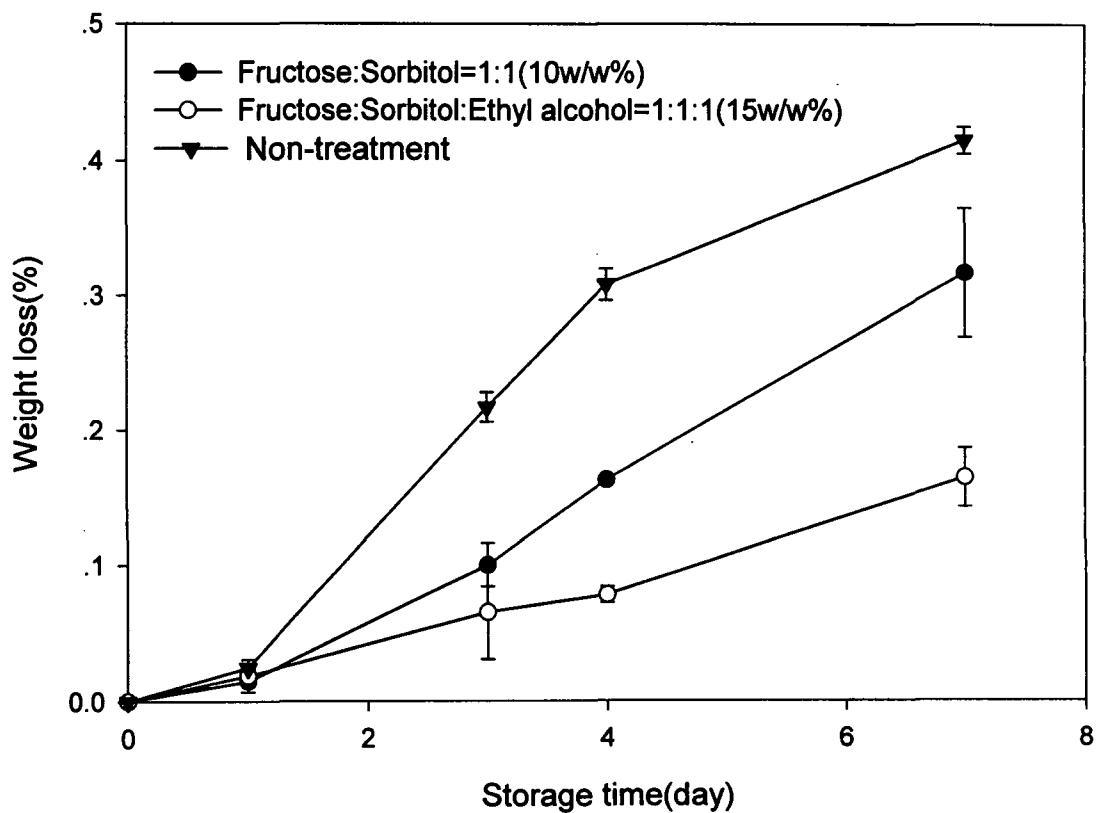


Fig. 4-23. Changes in weight loss of agaricus mushroom during storage

위해 pH 및 산도를 측정하였다. 빙점강하제를 처리한 시료의 pH 변화는 Fig. 4-24와 같다. 즉 무처리한 시료는 초기치 5.92에서 저장 4일째 5.67로 pH 변화는 거의 없으나, fructose와 sorbitol을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료는 저장 7일째 5.60으로 다소 낮게 나타난 반면에 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료에 있어서는 저장 초기부터 타 처리구에 비해 pH가 다소 낮게 나타나 저장 3일째에는 5.29로 급격한 감소를 보여 주었다. 그리고 처리조건별 아가리쿠스 버섯의 산도 변화는 Fig. 4-25와 같이 빙점강하제 처리구에서는 저장 7일째까지 산도의 변화는 거의 없는 반면에 무처리구에서는 저장 1일째 이후부터 타처리구에 비해 다소 높게 나타났다.

다) 갈변도 및 표면색도의 변화

일반적으로 버섯의 품질은 갓의 개열 및 갓과 자루의 갈변, 조직감으로서 판단하게 된다. 그 중 버섯의 백색 정도는 식품으로서 상품적 가치를 판단하는 중요한 지표가 된다. 버섯의 저장 중의 갈변 현상은 효소적 반응에 기초한 것으로서 수확 및 유통 중 버섯에 생긴 상처는 버섯의 갈변을 촉진시키고 버섯의 갈변은 노화, 세균감염 등에 의해 일어나므로 갈변이 진행된 버섯은 품질이 나쁘고 취급 및 저장 상태가 불량함을 나타내 준다.

아가리쿠스 버섯의 빙결 저장중 표면색의 갈변 정도를 조사하기 위하여 시료를 분말화한 다음 그 침출액에 대한 흡광도 변화를 측정하여 Fig. 4-26과 같이 나타내었다. 아가리쿠스 버섯의 갈변도 지수는 초기치 0.4569 ± 0.0037 에서 저장기간이 증가함에 따라 처리조건에 관계없이 계속적인 증가경향을 보이고 있다. 처리방법별로는 fructose와 sorbitol을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료가 무처리 및 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료보다 갈변속도가 빠르게 나타나고 있었으나 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료는 저장 4일째까지 안정된 경향을 나타내다가 이후부터는 서서히 증가하는 경향이였다. 이와같은 경향은 아가리쿠스 버섯의 표면색도 변화에서도 마찬가지로 저장기간의 경과에 따라 전반적으로 L값은

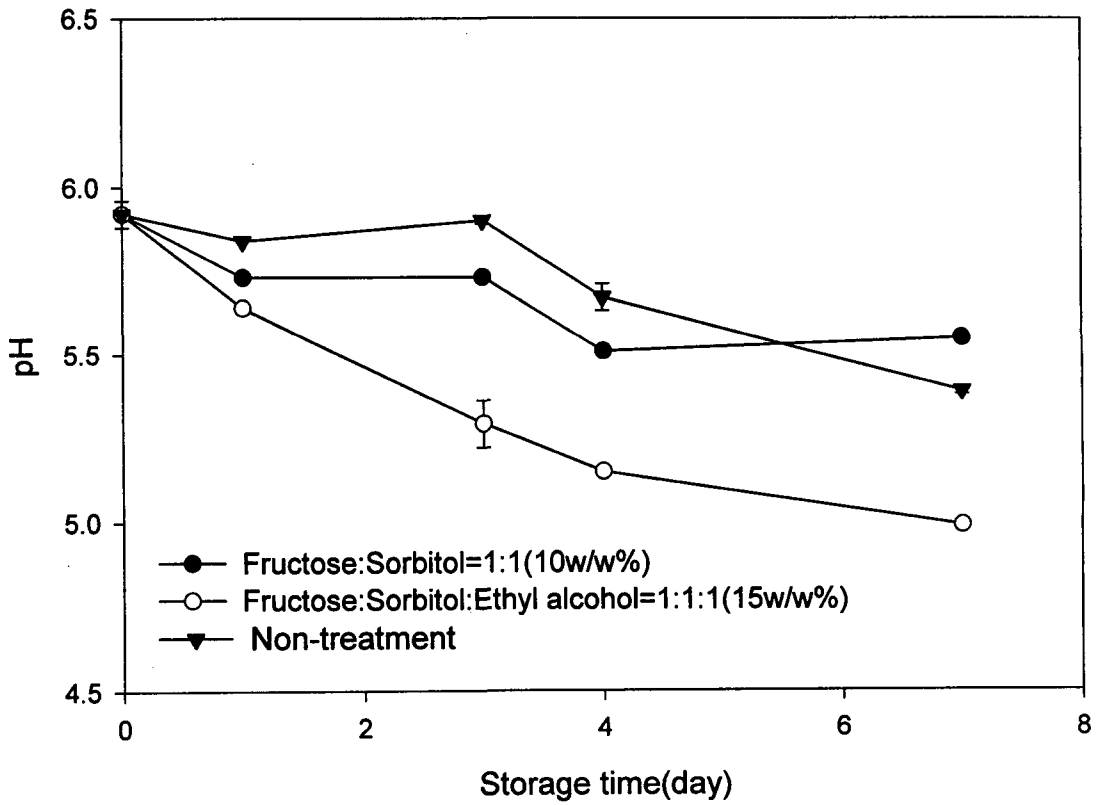


Fig. 4-24. Changes in pH of agaricus mushroom during storage

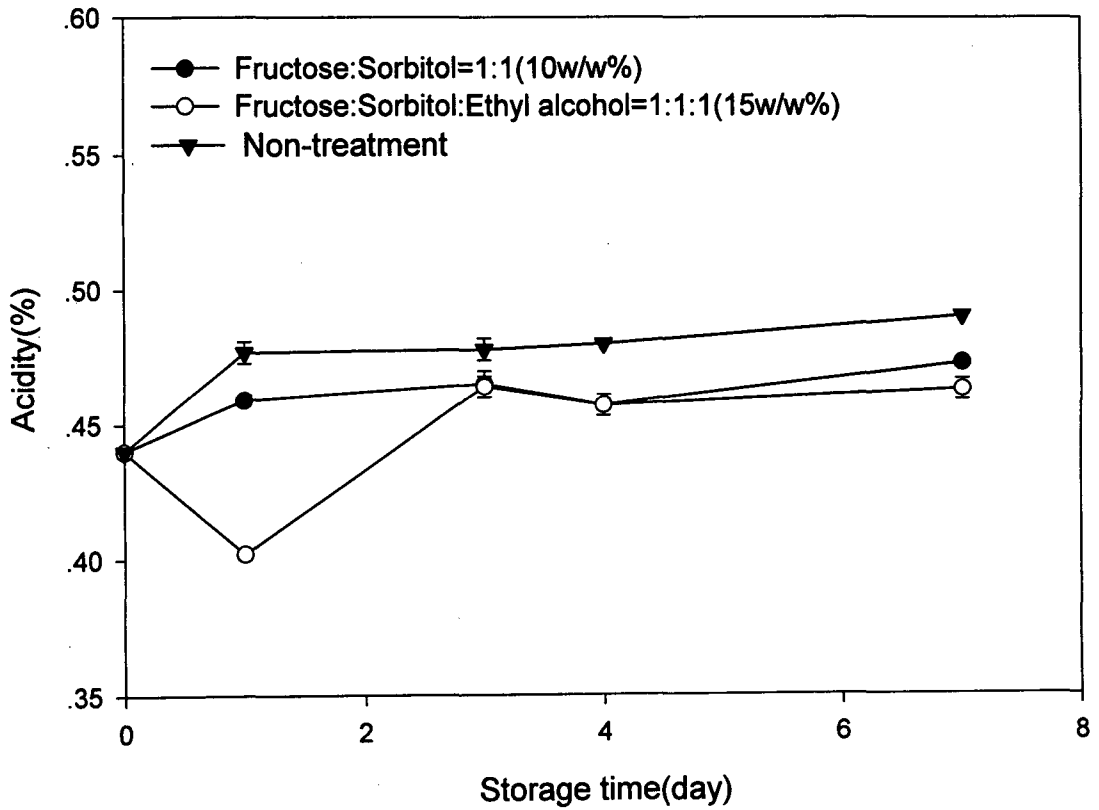


Fig. 4-25. Changes in acidity of agaricus mushroom during storage

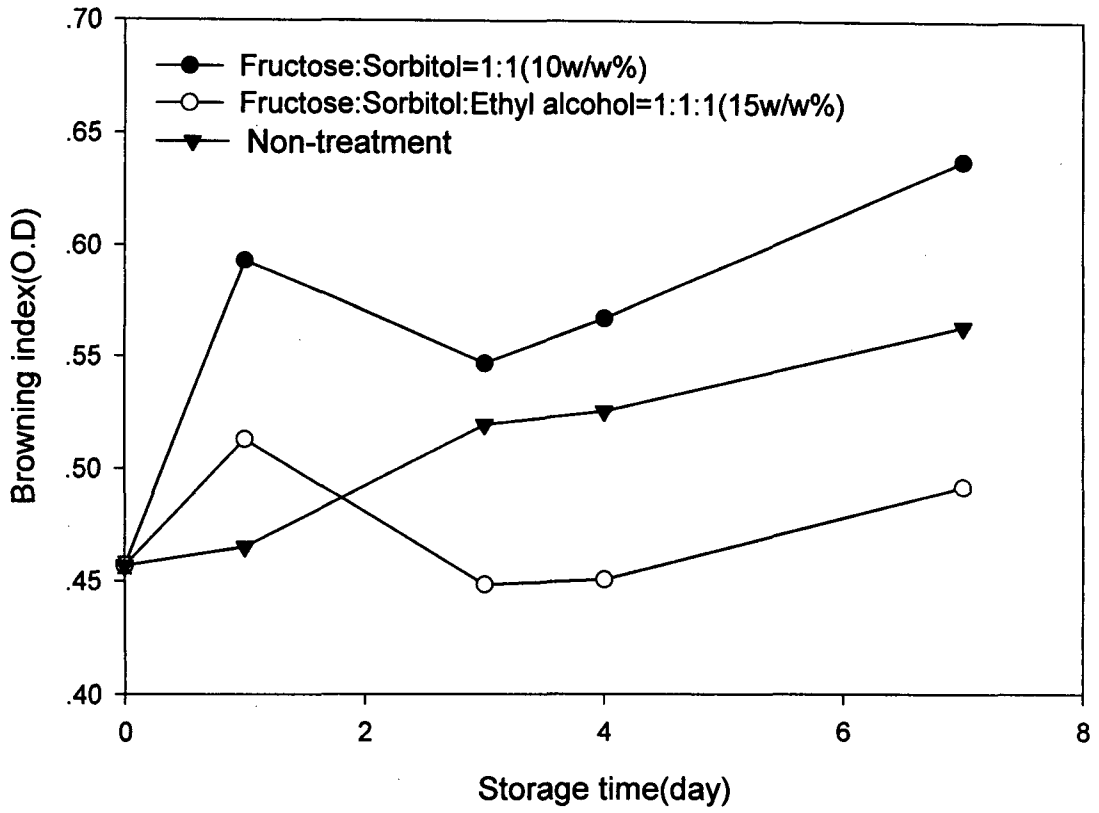


Fig. 4-26. Changes in browning index of agaricus mushroom during storage

처리조건에 따라 다소간의 차이는 있었으나 대체로 감소하는 경향을 나타낸 반면에 a값은 저장기간에 따라 증가하는 경향을 보여 주었다(Table 4-10). 그리고 현미 색차계에서 L, a, b공간에 있는 두 점간의 직선거리로 표시되는 색차(ΔE) 값을 비교해 보면, 무처리 시료에 있어 head부는 저장 3일 째까지는 $\Delta 1.71$ 로 감지할 정도의 차이를 보였으나 저장 4일째에는 ΔE 값이 6.30으로 현저한 차이를 보인 반면에, 줄기부는 저장 1일째 $\Delta 5.14$, 저장 3일째 $\Delta 6.94$ 로 나타났다. 반면에, fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료는 head부에 있어 저장 3일째까지는 $\Delta 2.46$ 으로 감지할 정도의 차이를 보였으며 저장 4일 째에는 ΔE 값이 5.05로 무처리에 비해 다소 양호하게 나타난 반면에, 줄기부는 저장 1일째 $\Delta 4.88$, 저장 3일째 $\Delta 4.12$ 로 나타나 아가리쿠스 버섯은 줄기의 변색이 head부에 비해 다소 빠르게 진행한다는 것을 알 수 있었으며 또한, 버섯의 갈변은 전체적으로 진행되는 것이 아니라 줄기로부터 변색이 먼저 발생되어짐을 알 수 있었다.

라) 조직감의 변화

아가리쿠스 버섯의 빙점강하제 처리에 따른 조직감 변화를 살펴보고자 경도(hardness)를 측정하였다. 먼저, 저장기간에 따른 아가리쿠스 버섯의 head에 대한 경도분석 결과는 Fig. 4-27에 나타난 바와같이 아가리쿠스 버섯 head의 초기경도는 589.7로, 처리조건별에 따른 저장 1, 3, 4 및 7일째의 경도 변화를 보면, fructose와 sorbitol을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료(시료 I)의 경우 414.0, 343.3, 330.4 및 287.8로 나타났으며, fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료(시료 II)에서는 저장기간별로 각각 578.1, 498.0, 290.9 및 59.6으로, 그리고 무처리한 시료(시료 III)는 저장 1, 3 및 4일째 각각 567.6, 470.3 및 459.1로 나타났다. 이는 저장기간이 증가함에 따라 아가리쿠스 버섯 head부의 경도가 감소하는 것을 알 수 있다. 아가리쿠스 버섯의 경도가 저장기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내는 것은 모든 처리구에서 동일하게 나타났으나 처리구별 감소의 폭은 저장 3일째까지는 fructose, sorbitol

Table 4-10. Changes in L, a and b values of agaricus mushroom during storage

Sample	Initial	Storage time (days)				
		1	3	4	7	
L	53.85±9.60	51.28±3.58	50.23±4.58	50.17±4.00	49.53±2.20	
I a	7.99±1.36	7.93±1.38	12.23±2.38	12.39±0.31	14.99±1.15	
	b	22.47±6.74	19.65±2.19	30.51±2.09	30.97±1.89	37.30±1.14
Head II	L	61.78±4.48	61.75±3.62	60.57±2.18	56.87±1.24	47.70±5.69
	a	7.81±1.64	8.08±2.16	8.68±0.46	8.83±0.38	13.80±1.60
	b	25.96±1.47	28.82±2.13	27.92±1.09	26.58±1.70	35.92±3.81
III	L	60.10±4.06	60.97±4.06	58.54±5.94	55.62±2.68	56.94±3.34
	a	8.19±0.62	8.43±0.62	7.66±0.96	10.78±1.15	10.78±1.18
	b	25.45±1.60	25.76±1.60	25.01±2.40	29.05±2.80	29.75±2.91
I	L	66.46±4.14	64.91±1.87	62.66±3.77	57.18±1.36	53.63±6.46
	a	5.32±1.21	8.96±0.28	9.19±3.37	11.32±0.61	12.84±3.41
	b	28.89±3.07	33.62±1.83	37.62±6.04	33.26±2.83	38.40±5.38
Stem II	L	72.48±1.31	70.95±3.01	70.76±3.74	66.45±4.08	57.47±4.45
	a	2.64±0.13	3.89±1.53	4.65±1.46	6.29±2.67	10.45±1.86
	b	24.36±1.55	28.82±4.60	27.52±4.21	31.94±1.36	41.63±4.57
III	L	69.70±2.50	69.52±1.21	71.82±4.47	72.18±3.85	70.61±2.72
	a	3.69±2.54	2.22±0.68	4.49±2.12	4.01±0.78	4.70±0.61
	b	74.69±3.62	17.39±2.06	28.70±5.21	27.87±2.33	27.96±1.10

* I : fructose:sorbitol=1:1 (10 w/w%), storage temp.: -0.5°C,

II : fructose:sorbitol:ethyl alcohol=1:1:1 (15 w/w%), storage temp.: -1.5°C,

III: non-treatment, storage temp.: 5°C.

* Each data is means of triplicated measurements.

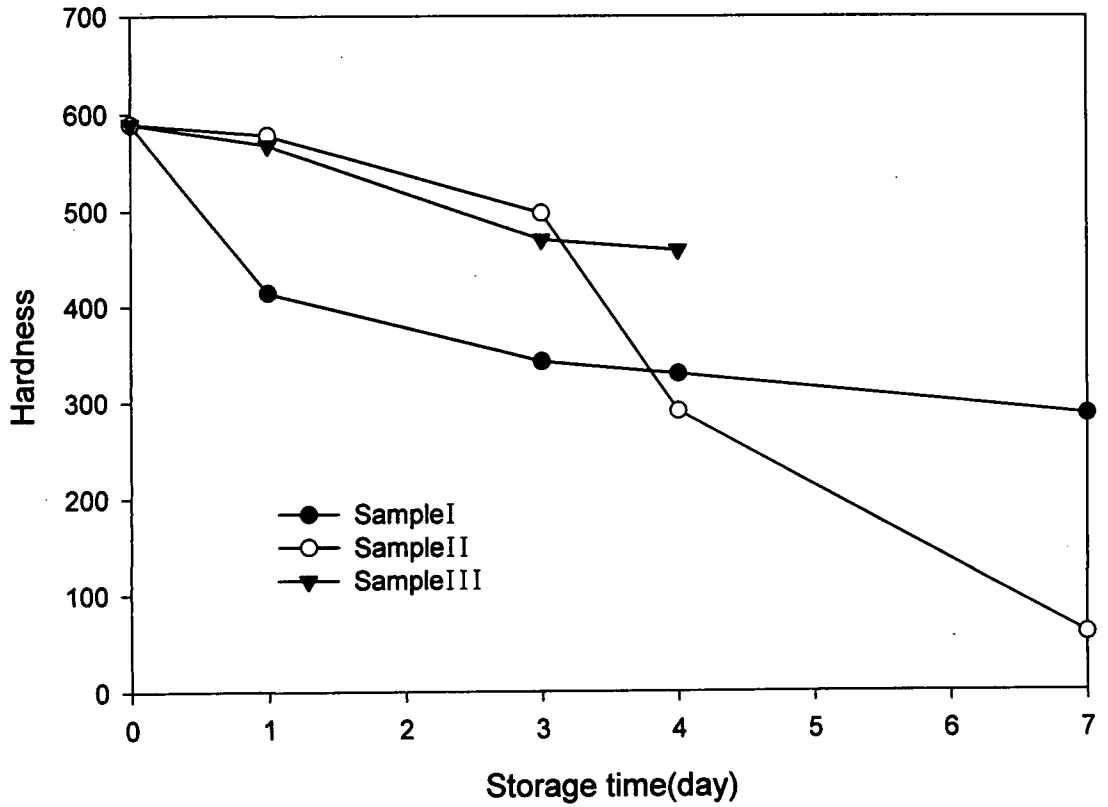


Fig. 4-27. Changes in hardness of agaricus mushroom(head part) during storage (legend as in Table 11).

및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료의 경도값이 무처리구에 비해 미미한 차로서 다소 높게 나타났으나 저장 4일째 이후에는 오히려 낮게 나타났다. 또한, 본 연구에서는 처리구별 아가리쿠스 버섯 머리의 저장기간에 따른 경도의 차이를 분석하고자 분산분석(ANOVA)을 실시하였다. 분산분석은 통계프로그램인 SAS 6.11을 사용하였으며 저장기간에 따른 경도차이의 분석은 Duncan method를 사용하였다. 분산분석 결과는 Table 4-11에 나타내었다. 시료 I의 경우 F값은 12.72로 나타났으며 저장 1일째부터 유의한 경도의 차이를 보이기 시작하였고, 시료 II의 F값은 50.91로 저장 4일째에 유의적인 차이를 나타내었으며, 시료 III의 F값은 83.34로 저장 3일째부터 유의적인 차이를 보여 주었다. 그리고, 저장기간에 따른 아가리쿠스 버섯의 줄기에 대한 경도분석 결과는 Fig. 4-28에 나타낸 바와 같이 아가리쿠스 버섯 줄기의 초기경도는 611.0으로, 저장기간 1, 3, 4 및 7일째의 경도변화를 보면 시료 I의 경우 529.1, 429.2, 415.3, 393.1, 시료 2는 515.3, 473.4, 404.2, 273.3, 시료 3은 저장 1, 3 및 4일째 각각 584.7, 580.0 및 569.8로 나타났다. 이는 저장기간이 경과함에 따라 아가리쿠스 버섯 줄기의 경도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 모든 처리구에서 동일하게 나타났으나 처리구별 감소의 폭은 처리구에 따라 다르게 나타났으나 저장 3일째까지는 처리구별에 따른 큰 차이를 보이지 않아 침지처리에 의한 우려는 그다지 없는 것으로 여겨졌다. 또한 분산분석한 결과, Table 4-12에 나타낸 바와같이 시료 1의 경우 F값은 8.96으로 나타났으며 저장기간이 3일이 경과되면서 유의한 경도의 차이를 보이기 시작하였으며, 시료 2는 F값이 27.56으로 나타났으며 저장기간 1일에서 유의적인 차이를 나타내었고, 시료 3은 F값이 100.26으로서 저장기간 4일 동안에는 경도의 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

마) 관능적 품질 변화

처리조건별 저장기간에 따른 아가리쿠스 버섯의 품질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 관능검사를 실시한 결과는 Table 4-13과 같다. 전반적으로

Table 4-11. Changes in hardness of agaricus mushroom(head part) during storage

Sample	Storage time (day)				
	initial	1	3	4	7
Sample I	589.7±48.4 ^a	414.0±96.7 ^b	343.3±102.8 ^{bc}	330.4±140.4 ^{bc}	287.8±116.9 ^c
Sample II	589.7±48.4 ^a	578.1±75.2 ^a	498.0±175.7 ^a	290.9±102.4 ^b	59.6±31.4 ^c
Sample III	589.7±48.4 ^a	567.6±117.1 ^a	470.3±119.1 ^b	459.1±64.5 ^b	-

Mean of 10th replication ± standard deviation

^{a,b,c)}Means with the same letter in the same row are not significantly different(p<0.05)

by Duncan method

*Sample I ; Fructose:Sorbitol=1:1(10 w/w%)

Sample II ; Fructose:Sorbitol:Ethyl alcohol=1:1:1(15 w/w%)

Sample III; non-treatment

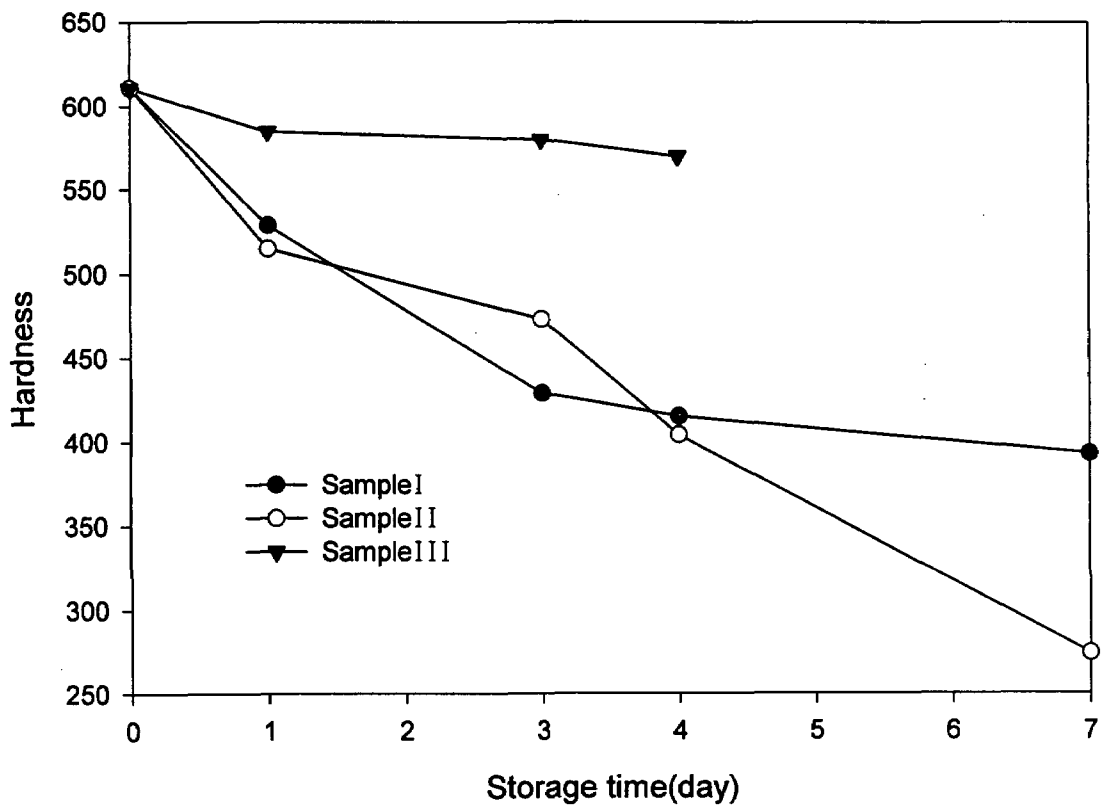


Fig. 4-28. Changes in hardness of agaricus mushroom(stem part) during storage (legend as in Table 11).

Table 4-12. Changes in hardness of agaricus mushroom(stem part) during storage

Sample	Storage time (day)				
	initial	1	3	4	7
Sample I	611.0±70.5 ^a	529.1±105.1 ^a	429.2±98.5 ^b	415.3±89.3 ^b	393.1±115.8 ^b
Sample II	611.0±70.5 ^a	515.3±84.7 ^b	473.4±90.3 ^b	404.2±82.3 ^c	274.3±41.8 ^d
Sample III	611.0±70.5 ^a	584.7±101.5 ^a	580.0±102.7 ^a	569.8±92.0 ^a	-

Mean of 10th replication ± standard deviation

^{a,b,c} Means with the same letter in the same row are not significantly different(p<0.05)

by Duncan method

*Sample I ; Fructose:Sorbitol=1:1(10 w/w%)

Sample II ; Fructose:Sorbitol:Ethyl alcohol=1:1:1(15 w/w%)

Sample III; non-treatment

fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료(sample III)가 무처리한 시료(sample II)에 비해 저장 3~4일째까지는 다소 우수한 관능 평점을 얻고 있었으며 5% 수준에서 시료간에 유의성이 있는 것으로 나타났다. 그리고, 냄새의 경우 저장 3일째까지는 sample I 과 무처리구는 동일하게 높은 평점을 얻어 sample II보다 우수한 것으로 나타났으며, 색깔 및 갈변도의 경우는 타 시료에 비해 sample II가 저장기간의 경과에 관계없이 우수하였고, 조직감은 저장 3일째까지는 처리구에 관계없이 유사하였으나 저장 4일째 sample II가 다소 양호하게 나타났다.

Table 4-13. Changes in organoleptic characteristics of agaricus mushroom during storage

	Sample	Storage time (days)			
		1	3	4	7
Odor	I	4.60 ^a	4.10 ^a	3.60 ^a	3.00 ^{ab}
	II	4.10 ^a	3.60 ^a	3.30 ^a	2.30 ^b
	III	4.60 ^a	4.10 ^a	3.20 ^a	2.80 ^b
Color	I	4.00 ^b	3.70 ^a	2.10 ^b	2.60 ^b
	II	4.80 ^a	4.20 ^a	3.70 ^a	1.70 ^c
	III	4.40 ^{ab}	3.80 ^a	3.00 ^a	2.70 ^a
Texture	I	4.60 ^a	4.40 ^a	3.20 ^a	2.80 ^b
	II	4.70 ^a	4.50 ^a	3.90 ^a	2.10 ^b
	III	4.70 ^a	4.30 ^a	3.20 ^a	2.20 ^b
Freshness	I	4.10 ^b	3.70 ^a	2.40 ^b	2.40 ^b
	II	4.90 ^a	4.20 ^a	3.60 ^a	1.70 ^c
	III	4.60 ^{ab}	3.90 ^a	2.70 ^b	2.10 ^b
Browning	I	3.90 ^b	3.60 ^a	1.90 ^b	2.40 ^b
	II	4.80 ^a	4.20 ^a	3.30 ^a	1.70 ^c
	III	4.40 ^{ab}	3.50 ^a	3.00 ^a	1.90 ^c
Overall acceptance	I	4.10 ^a	3.50 ^a	2.20 ^c	2.70 ^b
	II	4.70 ^a	4.10 ^a	3.50 ^a	1.80 ^c
	III	4.50 ^a	3.80 ^a	2.90 ^a	2.50 ^b

* I : fructose:sorbitol=1:1 (10 w/w%), storage temp.: -0.5°C,

II : fructose:sorbitol:ethyl alcohol=1:1:1 (15 w/w%), storage temp.: -1.5°C,

III: non-treatment, storage temp.: 5°C.

*Each data is means of 10 sensory evaluation values.

^{a,b,c}Means with same superscripts in a row are not significantly different($p < 0.05$).

4. 요약

(1) 처리 시료별 빙결점 조사

○ 각 시료들에 대한 빙결점을 Beckman method에 따라 측정한 결과, 절단 야채(셀러드용)에 있어 fructose:glucose:sucrose=2:1:1의 10(w/w%) 수용액에 1분간 침지한 경우, 셀러리(celery)는 -1.1°C , 적채(red cabbage)는 -1.9°C , 래디쉬(radish)는 -2.2°C , 양배추(cabbage)는 -2.1°C , 치커리(chicory)는 -2.0°C 로 나타났으며, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10(w/w%) 수용액에 1분간 침지한 경우에 있어서는 셀러리는 -1.9°C , 적채는 -2.0°C , 래디쉬는 -2.8°C , 양배추는 -2.3°C , 치커리는 -2.3°C 임.

○ 무처리한 딸기 페이스트는 -0.65°C , fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5의 10 (w/w%)를 첨가한 경우에 있어서는 -1.85°C , fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10 (w/w%)를 첨가한 경우는 -2.85°C 로 나타났으며, 무처리한 생딸기는 $-0.8\sim-1.0^{\circ}\text{C}$, fructose:glucose:sucrose:ascorbic acid=2:1:1:0.5의 10(w/w%)의 수용액에 1분간 침지한 경우에는 $-1.2\sim-1.5^{\circ}\text{C}$, fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol=2:1:1:1의 10(w/w%) 수용액에 1분간 침지한 경우에는 각각 $-1.3\sim-2.0^{\circ}\text{C}$ 로 나타났음.

○ 아가리쿠스 버섯의 경우에는 무처리한 시료의 빙결점은 head부 $-0.5\sim-0.6^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.1^{\circ}\text{C}$ 로, fructose와 sorbitol을 혼합한 10 w/w% 용액에 처리한 시료는 head부 $-0.7\sim-1.1^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.9^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료의 경우 head부는 $-0.7\sim-1.3^{\circ}\text{C}$, 줄기는 $-1.0\sim-1.5^{\circ}\text{C}$ 로 나타났음.

(2) 빙점강하제 처리에 의한 저장중 품질변화

○ 빙점강하제 처리에 의한 절단야채의 저장중 품질변화를 살펴보기 위해 수분함량, pH, 산도, 색택, 경도 및 관능검사를 실시한 결과, 저장기간에 따른 상처와 치커리의 수분함량 변화와 색택의 변화는 저장 11일째까지 거의 차이를 보이지 않았으며, 당류에 citric acid를 첨가한 처리구에 있어서 pH의 변화는 타 처리구에 비하여 상대적으로 낮게 나타났으며, 산도의 변화는 상대적으로 높게 나타난 반면에 저장기간 경과에 따른 변화는 거의 없었으며, 관능검사 결과, 저장초기에는 처리구간의 차이를 볼 수 없었으나 저장 5일째부터는 당류에 에탄올을 첨가한 처리구가 타 처리구에 비하여 상당히 좋은 것으로 나타났음.

○ 빙점강하제 처리에 의한 딸기페이스트의 저장중 품질변화를 살펴보기 위해 가용성고형분, pH, 산도, 비타민 C, 및 관능검사를 실시한 결과, 딸기 페이스트의 가용성 고형분은 빙점강하제를 첨가하지 않은 무처리구의 초기치는 8.9~9.0 °Brix이나 10 w/w%의 fructose, glucose, sucrose 등을 첨가하면 17.4~18.4 °Brix 정도의 높은 당도를 보여 주었으며, 저장중 가용성고형분의 변화는 저장 7일째부터 미미한 감소 경향을 나타냈으나 저장 15일째에 약 0.1 °Brix 정도가 감소하므로써 가용성고형분의 변화는 거의 없었다. pH의 변화는 무처리구의 pH 초기치는 4.08 수준이나 sample II(fructose:glucose:sucrose:ethyl alcohol =2:1:1:1, 10w/w%)의 경우 시료 처리후 점차적으로 증가하여 저장 15일째에는 4.17을 나타냈으며, 무처리구는 4.01을 나타냈다. 그리고 산도는 무처리구는 저장 4일까지 0.68로% 감소하였다가 저장 15일째에 0.80%를 나타낸 반면에 ascorbic acid 첨가구는 초기 0.73%에서 0.98%로 급격히 증가하여 저장 10일 이후에는 1.0% 이상의 값을 갖는 것으로 나타났다. 비타민 C는 무처리구의 초기치 21 mg%에서 무처리구와 sample II는 저장기간이 경과하면서 서서히 감소하여 저장 15일째에는 7.3 mg% 및 6.3 mg% 정도를 나타냈으며, sample I은 ascorbic acid가 약 1% 이상 첨가되었으므로 저장 초기에는 약 470 mg% 정도

의 매우 높은 함량을 나타내었다가 저장 15일째 약 340 mg%의 함량으로 나타났다. 관능평가를 실시한 결과, 저장 1일째는 이취, 색, 향, 맛 등은 처리구간에 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났고, 전반적인 기호도는 sampleⅡ > sample I > sampleⅢ의 순으로, 저장 15일째는 sampleⅡ와 sample I 처리구 간에 모든 항목에서 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났으나 전반적인 기호도를 살펴볼 때 sampleⅡ가 저장 15일까지 가장 높은 평점을 얻었음.

○ 딸기의 가용성 고형분 변화는 빙점강하제를 첨가하지 않은 무처리구의 초기치는 10.9~11.0 °Brix 정도를 나타내었으나 무처리구는 저장 8일째 약 9.6 °Brix로, 당류에 ascorbic acid를 혼합한 시료는 9.5~9.6 °Brix 정도, 당류에 ethyl alcohol을 혼합한 시료는 9.6~9.7 °Brix로 감소하였다. pH의 변화는 초기치가 4.31~4.33 수준이나 ascorbic acid를 혼합한 시료는 저장 9일째 급격한 감소를 보여 3.67~3.69로 낮아졌다. 저장중 비타민 C의 변화는 초기치 72~73 mg%로 ascorbic acid가 첨가된 처리구는 저장 초기에는 오히려 증가를 보였으며 저장 9일째까지 초기치 함량을 그대로 유지하였고, 에탄올을 혼합한 처리구는 저장 초기에 급격한 감소를 보였으나 다시 그 함량이 증가하여 저장 10일에 약 61 mg%를 유지하였다. 관능평가를 실시한 결과, 저장 1일째의 전반적인 기호도는 sample I > sampleⅢ > sampleⅡ > 무처리구 순으로 나타났으며, 저장 6일째에는 조직감을 제외한 모든 항목에서 sample I 이 가장 좋은 것으로 나타나 당류에 ascorbic acid를 혼합한 처리구(sample I)가 저장 10일까지 평점이 가장 높게 나타났음.

한편, 초기온도 10℃의 딸기 페이스트를 빙점강하제를 이용하면 저장시의 소요 에너지는 81.3%~88.5%의 절약효과를 얻을 수 있었고, 빙점강하에 따른 소요 에너지의 절약효과는 빙점이 내려갈수록 소요에너지 절약효과가 커진다는 것을 알 수 있었음.

○ 무처리하여 1℃의 저온저장한 아가리쿠스 버섯의 중량감소율은 저장 4일

제 급격히 증가하여 0.3%의 중량감소율을 보인 반면에 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료는 저장 7일째 0.15% 수준으로 나타나 저온저장보다 중량감소율을 약 2~3배 이상 억제하는 효과가 나타났으며, 저장 7일째까지 pH 변화는 다소 낮게, 산도의 변화는 거의 없었다. 그리고 아가리쿠스 버섯의 갈변도 지수는 초기치 0.4569 ± 0.0037 에서 저장기간이 경과함에 따라 처리조건에 관계없이 지속적인 증가경향을 보였으며 fructose와 sorbitol을 혼합한 10w/w% 용액에 처리한 시료가 무처리 및 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료보다 갈변속도가 빠르게 나타났다. 또한, 표면색도 변화에서도 마찬가지로 저장기간의 경과에 따라 전반적으로 L값은 처리조건에 따라 다소간의 차이는 있었으나 대체로 감소하는 경향을 나타낸 반면에 a값은 저장기간에 따라 증가하는 경향을 보여 주었다. 아가리쿠스 버섯은 줄기의 변색이 head부에 비해 다소 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있었으며, 갈변은 전체적으로 진행되는 것이 아니라 줄기로부터 변색이 먼저 발생되어짐을 알 수 있었다. 아가리쿠스 버섯의 머리부의 경도는 저장기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내는 것은 모든 처리구에서 동일하게 나타났으나 처리구별 감소의 폭은 저장 3일 째까지는 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15w/w% 용액에 처리한 시료의 경도 값이 무처리구에 비해 미미한 차로서 다소 높게 나타났다. 그리고 줄기의 경도는 모든 처리구에서 감소의 폭은 저장 3일째까지 큰 차이를 보이지 않았다. 관능검사 결과는 전반적으로 fructose, sorbitol 및 에탄올을 혼합한 15 w/w% 용액에 처리한 시료가 타 처리구에 비해 저장 3~4일째까지 우수한 평점을 얻었다.

5. 참고문헌

1. Takahisa, M.: Prediction of freezing point depression of fruit and vegetable juice. *高大農システム園實研報*, **9**, 33-43 (1992)
2. Akinori, M., Masata, M., Shigeru, T. and Masao, M.: Antifreeze Activities of various food components. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 14-18 (1997)
3. Sheard, P.R. et al.: Influence of sodium chloride and sodium tripolyphosphate on the quality of UK-style grillsteaks. *Int. J. of Food Sci. and Tech.*, **25**, 643-656 (1990)
4. Chen, X.D. and Ping, C.: Freezing of aqueous solution in a simple apparatus designed for measuring freezing point. *Food Research International*, **29**(8), 723-729 (1996)
5. Martinez-Javega, J.M. et. al.: Effect of precooling, packaging film, modified atmosphere and ethylene absorber on the quality of refrigerated Chandler and Douglas strawberries. *Food Chemistry*, **48**, 189-193 (1993)
6. 김영봉 외: 저장온도가 토마토와 딸기의 품질보존에 미치는 영향. *한국식품원예학회지*, **37**(4), 526-532(1996)
7. Shamaila M., Powrie, W.D., and Skura, B.J.: Sensory evaluation of strawberry fruit stored under modified atmosphere packaging(MAP) by qualitative descriptive analysis. *J. of Food Science*, **57**(5), 1168-1172(1992)
8. 안병국, 박노현. 벚짚 트레이를 이용한 양송이 버섯의 포장에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **27**(3), 353-357(1995)
9. Burton. K.S., and Noble, R. The influence of flush number, bruising and storage temperature on mushroom quality. *Postharvest Biology and Technology*, **3**, 39-47(1993)
10. Burton, K.S., Frost, C.E. and Atkey, P.T.: Effect of vacuum cooling on mushroom browning. *Int. J. Food Sci. Tech.* **22**, 599-606 (1987)
11. 남궁배, 김병삼, 김의웅, 정진웅, 김동철: 진공 예냉처리가 포장 저장 중 표

- 고버섯의 품질에 미치는 영향. 한국농화학회지, 38(4), 345-352(1995)
12. 青果物豫冷貯藏施設協議會: 青果物豫冷貯藏事例集, 統計印刷工業株式會社, 東京, p5 (1989)
 13. Nichols, R. and Hammond, J.B.W.: Post-harvest physiology of mushrooms. *Mushroom Journal* 7, 319 (1973)
 14. 南出降久, 担生俊夫, 緒方邦安: 數種きのこ類の鮮度および貯藏温度の影響. *日本食品工業學會誌*, 27(6), 281 (1980)
 15. McCord, J.D. and Kilara, A.: Control of enzymatic browning in processed mushrooms (*Agaricus bisporus*). *J. Food Sci.* 48, 1479 (1983)
 16. Hammond, J.B.W. and Nichols, R.: Changes in respiration and soluble carbohydrates during post-harvest storage of mushrooms(*Agaricus bisporus*). *J. Sci. Food. Agric.* 26, 835 (1975)
 17. Lescano, G.: Extension of mushroom(*Agaricus bisporus*) shelf life by gamma radiation. *Postharvest Biol. Technol.*, 4(30), 255 (1994)
 18. Keresztes, A., Kovacs, J. and Kovacs, E.: Effect of ionizing irradiation and storage on mushroom ultrastructure. 1.The gills of *Agaricus bisporus* and *P. ostreatus*. *Food Micro.*, 4(2), 349 (1985)
 19. Sveine, E.A., Klougart, G. and Rasmussen, C.R.: Ways of prolonging the shelf life of fresh mushrooms. *Mushroom Science*, 6, 463 (1967)
 20. Fuster, C., Prestamo, G. and Espinisa, J.: Influence of treatments prior to freezing on the quality and stability of fruits and vegetables during frozen storage. In Thermal Processing and Quality of Foods. *European Cooperation in Scientific & Technical Research(Thermal Processing Symposium)*, p 671 (1984)
 21. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis.*, 13th ed., Association of Analytical Chemists, Washington, D.C., p.359 (1980)

제 2 절 부분동결 처리에 의한 돈육의 품질 유지

1. 서 론

부분동결이라는 용어가 알려진 것은 1965년에 발표된 Tomlinson의 보고에 의해, 통조림 원료인 pacific salmon을 빙장해 두었을 때 발생하는 단백질 분해 효소에 의한 belly-burn(腹燒) 현상과 지질의 변질이 25°F(-3.8℃) 및 29°F(-1.7℃) 저장으로 방지의 효과를 얻었다는 연구보고 이후부터였다. 일반적으로 부분동결(partial freezing, PF)은 품온 -3℃에서 식품을 저장하는 방법으로 이 품온에서는 대부분의 식품에서는 빙결정이 생기지 않고 반동결 상태(partial frozen)를 띤다. 이러한 처리방법을 부분동결법이라 하며, 지금까지는 어류나 식육과 같은 비생체식품, 특히 어류가 주 대상으로 되고 있으며, 야채 및 과일과 같은 생체식품에서는 빙결정의 발생은 치명적이므로 반동결상태로 되는 것은 절대로 금물로 되어 있었다. 이는 지금까지 빙결정의 발생이 세포 외에 생기도록 즉, 완전한 미동결과 동시에 완전한 승온해동에 의해 재차 생체로 되돌릴 수 있다는 보고는 있으나 이 방법의 실용화는 아직 보고된 바가 없기 때문이며, 그 밖에 품온 -3℃에서는 근육 단백질(미오신)의 ATPase활성이 높다는 이론도 있으나 저장 중에 육질의 변화에 대한 대부분의 연구는 냉동저장 또는 저온저장에 관한 것이므로 이에 대한 인식이 매우 부족한 실정이다.

또한, 부분동결의 이점으로는 동결에 비해 냉동에 소요되는 에너지 비용의 절감 및 해동이 용이하다는 것을 들 수 있으나 단점으로는 저장성이 짧고 이 온도대 주변의 품온에서는 빙결정의 재결정이 발생하기 쉬우며, 또한 냉열량이 동결식품에 비해 적으므로 취급 도중에 품온이 상승하기 쉬워 저장, 판매 및 수송 중의 온도관리에 특히 주의를 기울여야 한다는 점 등이 있다.

한편, 신선육과 유사한 풍미와 보수성을 지닌 냉장육을 얻기 위해서는 저장시에 흔히 일어날 수 있는 변색, 지방산패 및 부패, 드립발생 등에 따른 육조직의 손상을 최소화하려고 노력하지만 식육은 최적저장조건에서 동결 및 냉장하여도

저장기간이 경과함에 따라 품질적 가치는 점차적으로 떨어지게 된다. 따라서 본 연구에서는 미동결 상태의 신선육을 기존의 칠드육 보관조건(1~-1℃ 수준)보다 낮은 -3℃ 수준에 저장하여 식육의 품질저하를 최소화하고자 여러 가지 빙점강하제를 사용하여 효과를 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

가. 재료

본 실험에 사용한 돈육은 도살후 24시간 경과한 등심근을 축협직매장(경기도 성남)에서 구매하여 polypropylene film에 넣어 5℃ 온도에서 1일간 보관한 것을 일정 크기(약 10×10×1cm)로 절단한 후 표피지방을 제거한 것을 실험하였다.

나. 전처리 및 저장방법

시료를 10 w/w% NaCl, 10 w/w% trisodium phosphate 및 10 w/w% glycerol과 같은 3종의 빙점강하제 용액에 각각 20분간 침지한 후 물기를 뺀 다음 polypropylene 포장지에 넣어 -3℃에 저장하였으며, 무처리한 시료는 포장하여 각각 0℃ 및 -20℃에 저장하여 대조구로 사용하였다.

다. 이화학적 품질평가

일정량의 시료를 채취하여 일반성분은 A.O.A.C.법으로, pH는 pH meter(No. 345 Metter Delta. UK.), 휘발성염기태질소(Volatile basic nitrogen: VBN)는 Conway unit를 이용한 미량확산법, TBA(2-thiobarbituric acid)값은 Salih법으로, 그리고 drip 손실율은 측정 시료들을 침지액에서 꺼내 물기를 뺀 후 미리 무게를 측정한 뒤 보관하였다가 이를 5일 간격으로 꺼내 해동시킨 후 여과지로 물기를 제거하여 다시 무게를 측정함으로써 해동시 손실율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

부분동결인 -3°C 의 부근의 저장온도에서 빙점강하제 처리조건별에 따른 돈육의 저장중 품질을 살펴보기 위해 수분함량, drip 손실율, pH, 및 선도를 판정하기 위한 지표로서 휘발성염기태질소(volatile basic nitrogen: VBN)와 지방의 산패 정도를 살펴보기 위해 thiobarbituric acid (TBA) 값을 분석한 결과는 다음과 같다.

가. 수분함량의 변화

Fig. 4-29는 빙점강하제 10 w/w% 용액에 침지한 돈육의 -3°C 에 저장하여 저장기간에 따른 수분함량의 변화를 살펴본 것으로 무처리한 시료에 비해 빙점강하제 처리 시료는 저장기간의 경과에 따른 감소폭이 매우 작게 나타났으며, 그 중에서도 10 w/w% trisodium phosphate 처리구는 저장 25일 동안 거의 초기 수분함량과 변동이 없는 것으로 나타났다. 또한 10 w/w% trisodium phosphate 처리구의 저장온도별에 따른 수분함량의 변화는 0°C 저장시가 가장 좋으나 -3°C 저장시에도 저장초기에만 0°C 저장시에 비해 약 0.2% 수준의 차이를 보였으며, 그 이후에는 유사한 값으로 나타난 반면에 -20°C 냉동냉장 시에는 저장초기에 약 1.5% 수준의 수분감소를 보여 주었다(Fig. 4-30).

나. Drip loss의 변화

Fig. 4-31은 빙점강하제 10 w/w% 용액에 침지한 돈육의 -3°C 에 저장하여 저장기간에 따른 drip 손실율의 변화를 살펴본 것으로, 무처리한 시료에 비해 10 w/w% glycerol 처리 시료가 저장기간의 경과에 따른 드립 손실이 가장 많이 나타났으며, 10 w/w% trisodium phosphate 및 10w/w% NaCl 처리구는 저장 25일 동안 무처리구에 비해 드립 손실이 다소 적게 나타났다. 그 중에서도 10 w/w% trisodium phosphate 처리구는 저장 20일 쯤까지는 드립손실이 초기

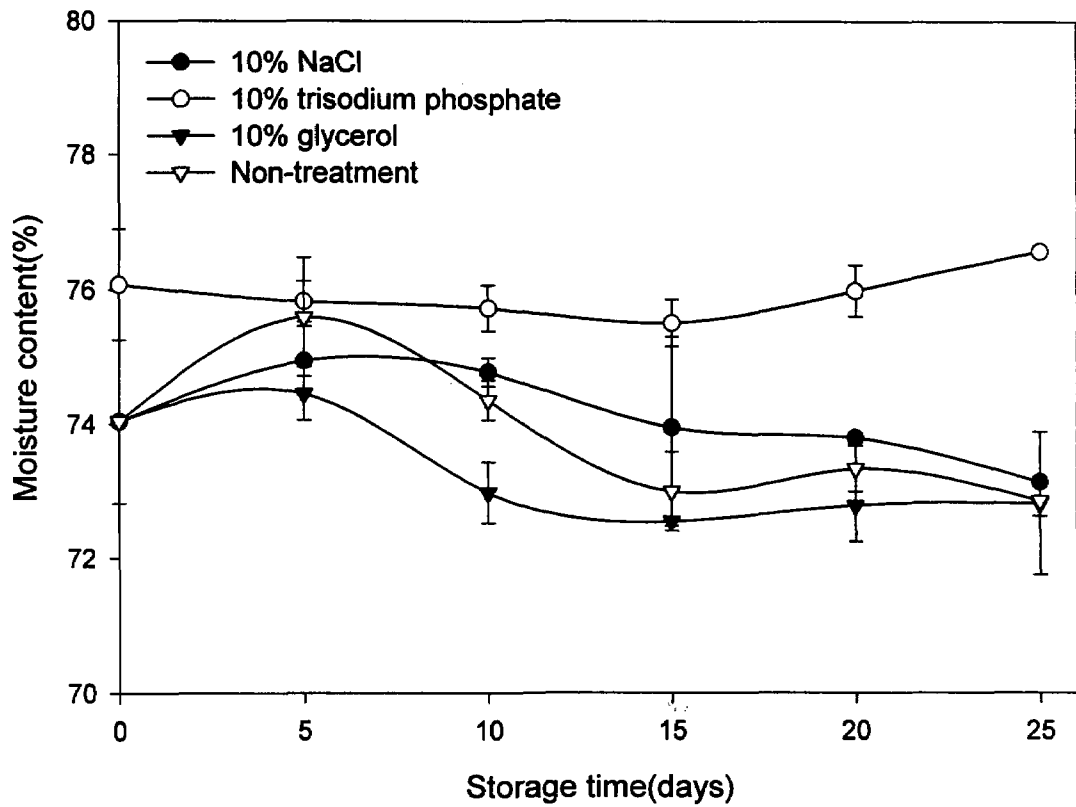


Fig. 4-29. Changes in moisture content of pork during storage at -3°C.

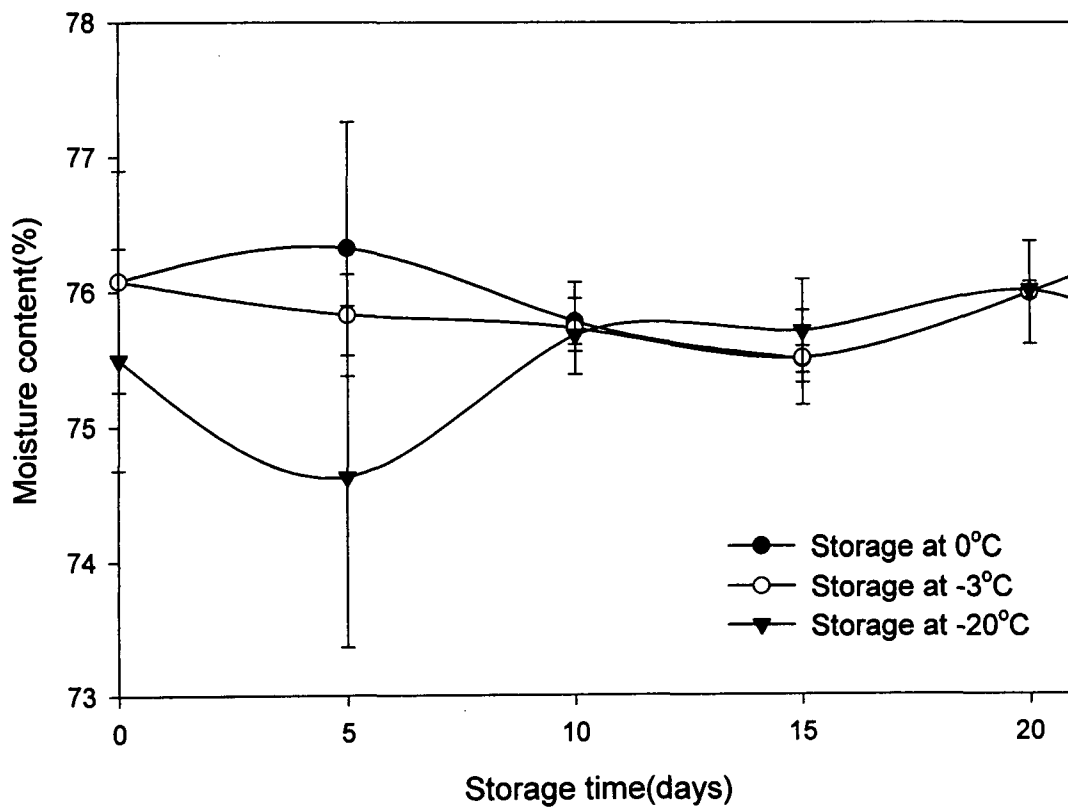


Fig. 4-30. Changes in moisture content of pork treated with 10 w/w% trisodium phosphate solution during storage.

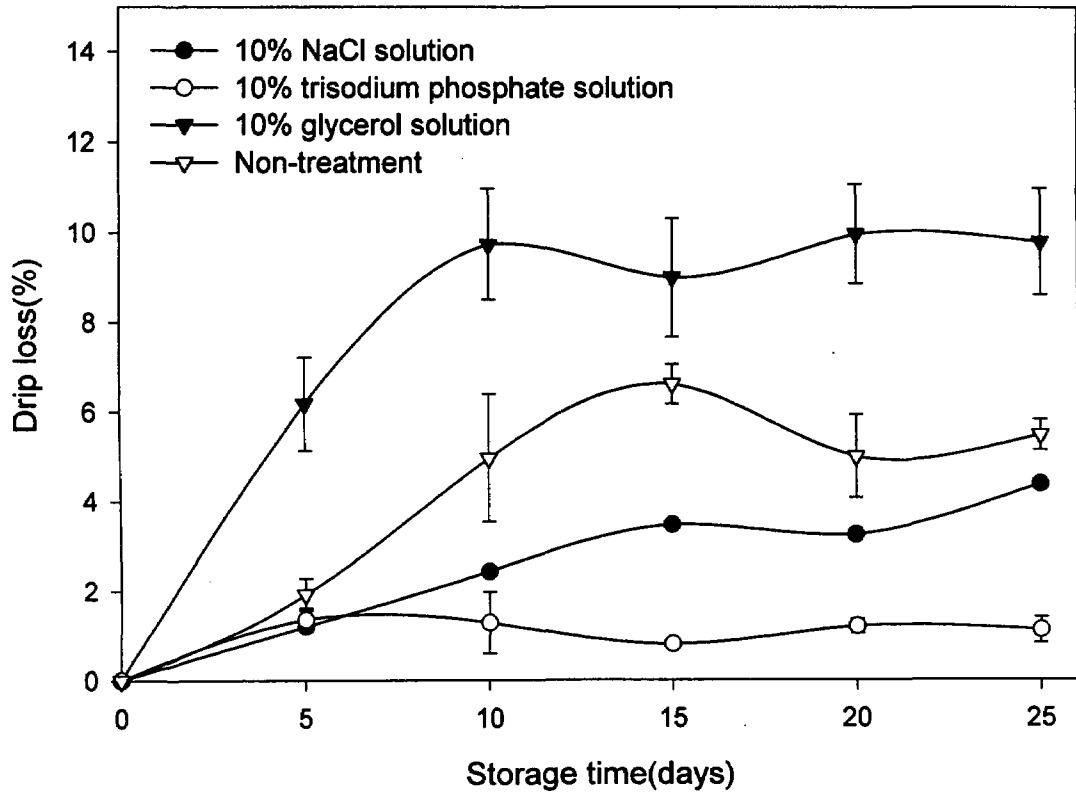


Fig. 4-31. Changes in drip loss of pork during storage at -3°C.

치에 비해 약 1% 수준에 불과하였다. 그리고 Fig. 4-32는 10 w/w% trisodium phosphate 처리구의 저장온도별에 따른 드립손실의 변화를 나타낸 것으로 수분 함량의 변화와 마찬가지로 0℃ 저장시가 가장 좋으나 -3℃ 저장 시에도 저장초기에만 0℃ 저장시에 비해 약 1% 수준의 차이를 보였으며, 그 이후에는 유사한 값으로 나타난 반면에 -20℃ 냉동냉장 시에는 저장초기부터 지속적으로 약 2% 수준의 드립손실을 보여 주었다.

다. pH 변화

Fig. 4-33은 빙점강하제 처리에 따른 시료육의 pH 변화를 나타낸 것으로 모든 처리구에 있어 pH값은 저장초기에 약간 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며 이러한 경향은 무처리구, 10 w/w%의 NaCl 및 glycerol 처리구 5.97~6.03 수준에 비해 10 w/w% trisodium phosphate 처리구는 5.97~6.82 정도의 pH 변화를 보여 타 처리구에 비해 다소 높은 pH값을 유지하고 있어 pH 상승으로 인한 보수력이 증진될 것으로 기대되었다. 그리고 Fig. 4-34는 10 w/w% trisodium phosphate에 침지한 돈육의 저장온도별에 따른 pH 변화를 나타낸 것으로 저장온도와는 관계없이 유사한 경향의 pH 상승을 지속적으로 보여 주었다.

라. TBA 및 VBN 함량의 변화

빙점강하제 처리조건에 따른 저장 중의 지방질 산패에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각 처리시료의 TBA값을 분석한 결과, 돈육을 0℃저장에서는 무처리의 경우 초기치 0.110mg/kg에서 저장 10일째까지는 증가를 계속하여 0.497 mg/kg로 약 4배 이상 증가한 반면에 10 w/w%의 NaCl 및 trisodium phosphate 로 처리한 시료는 약 3배 정도로 증가하였다(Fig. 4-35). 그리고 -3℃ 및 -20℃에 저장한 시료는 처리구에 관계없이 저장 25일째까지 TBA 값 및 증가속도가 거의 유사한 경향을 보이고 있으나 빙점강하제 처리구중 10 w/w% trisodium phosphate 및 NaCl 처리구가 무처리구에 비해 지방산패가 적게 일어

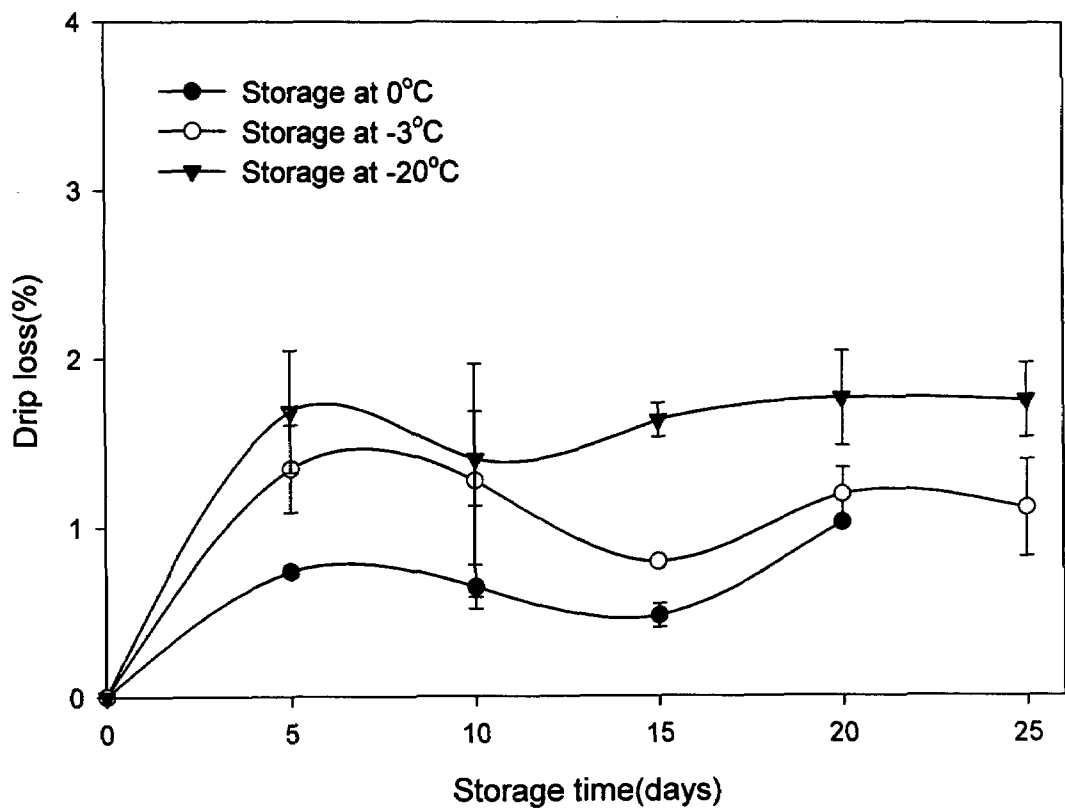


Fig. 4-32. Changes in drip loss of pork treated with 10 w/w% trisodium phosphate solution during storage.

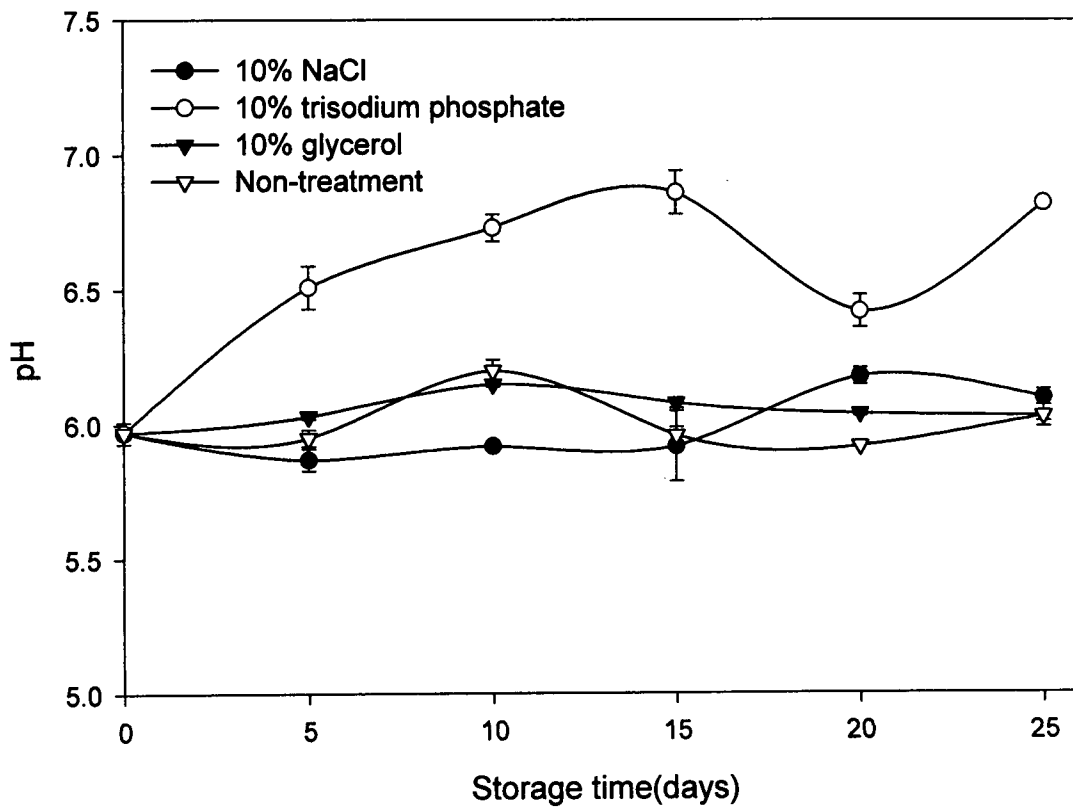


Fig. 4-33. Changes in pH of pork during storage at -3°C.

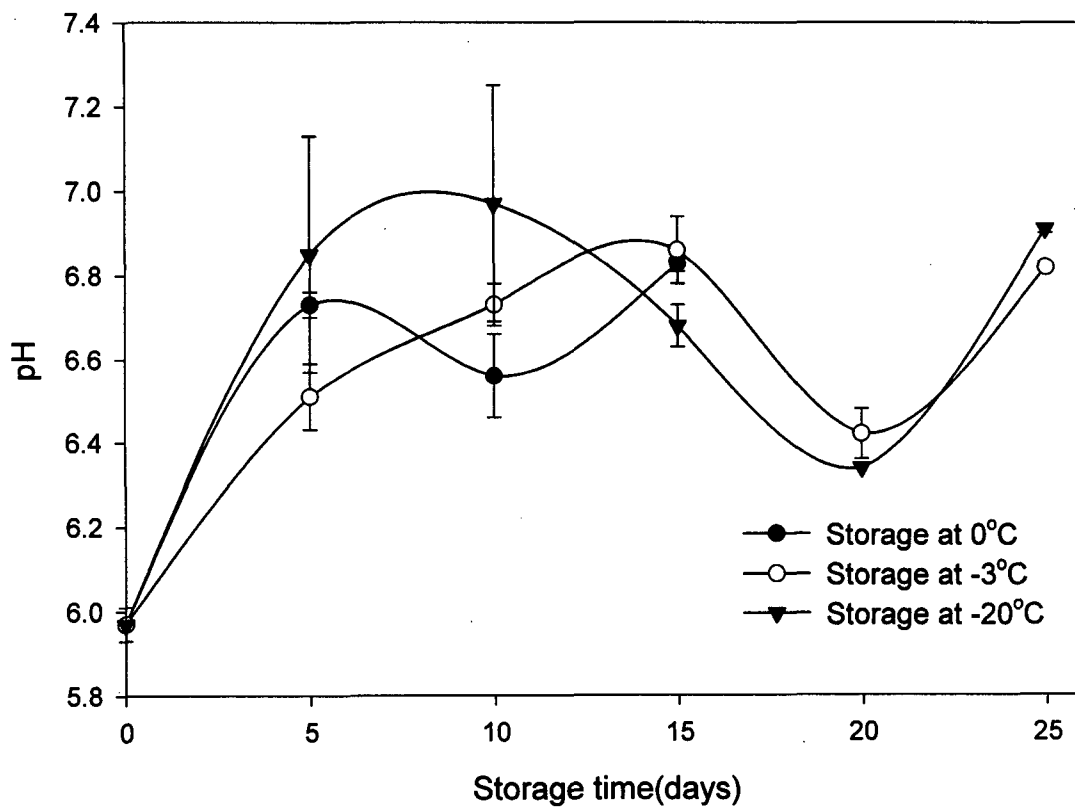


Fig. 4-34. Changes in pH of pork treated with 10 w/w% trisodium phosphate solution during storage.

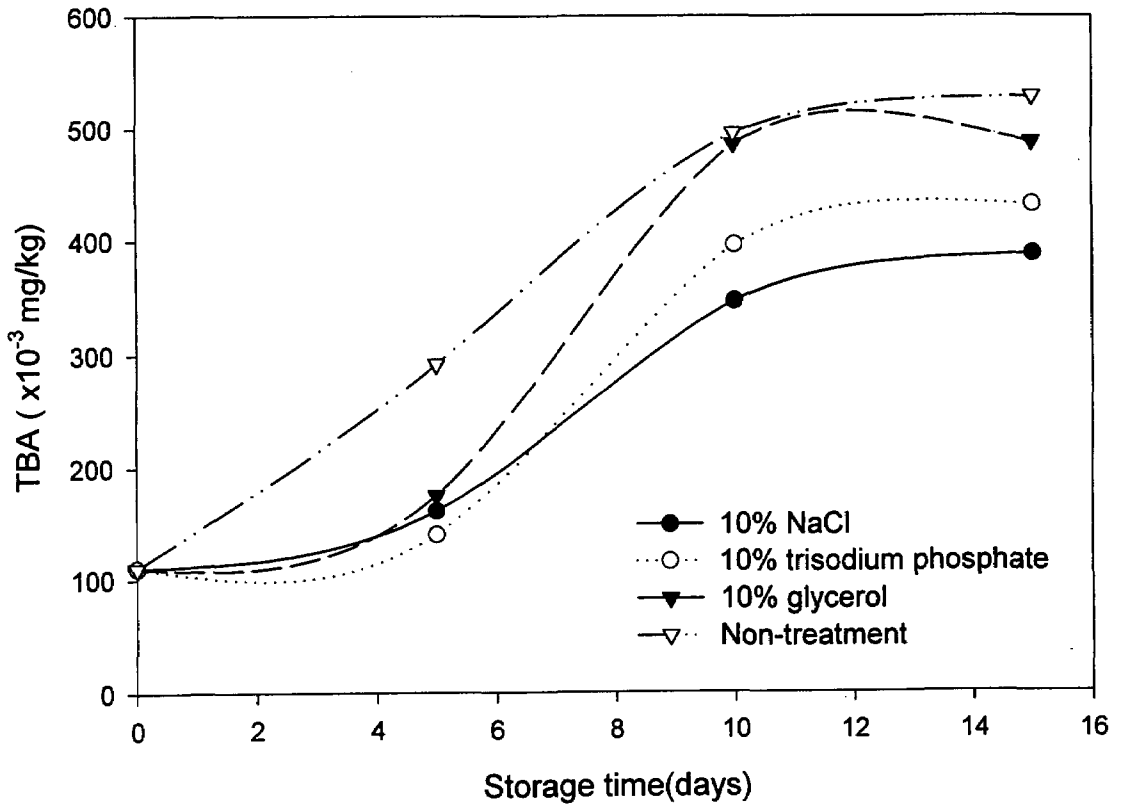


Fig. 4-35. Changes in TBA value of pork during storage at 0°C.

남을 볼 수 있었다(Fig. 4-36, 4-37). 그리고 처리조건에 따른 저장중의 선도 지표로서 VBN을 분석한 결과도 TBA와 마찬가지로 0℃저장에서는 무처리의 경우 초기치 4.20 mg%에서 저장 15일째까지는 증가를 계속하여 22.22mg%로 약 5배 이상 증가한 반면에 빙점강하제로 처리한 시료구는 약 4배 정도로 증가하였다(Fig. 4-38). 그리고 -3℃ 및 -20℃에 저장한 시료는 처리구에 관계없이 저장 25일째까지 VBN 값 및 증가속도가 거의 유사한 경향을 보이고 있으나 빙점강하제 처리구중 10 w/w% trisodium phosphate 및 NaCl 처리구가 무처리구에 비해 선도 변화가 다소 느리게 일어남을 볼 수 있었다(Fig. 4-39, 4-40).

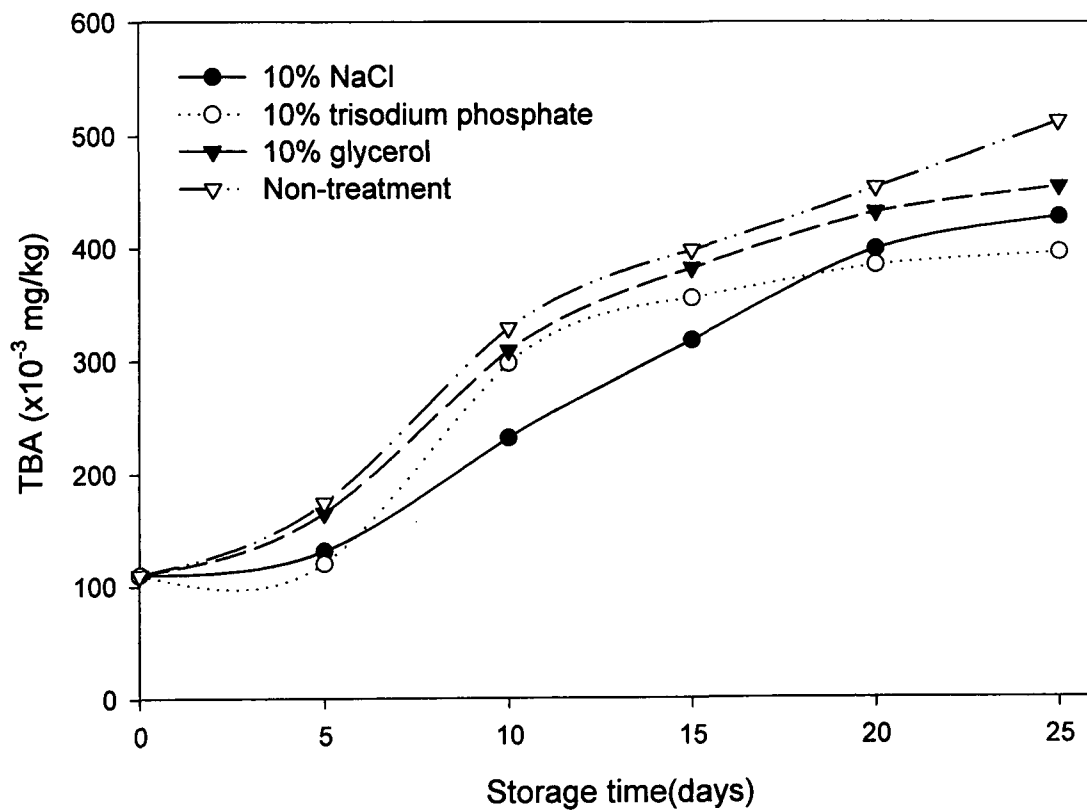


Fig. 4-36. Changes in TBA value of pork during storage at -3°C.

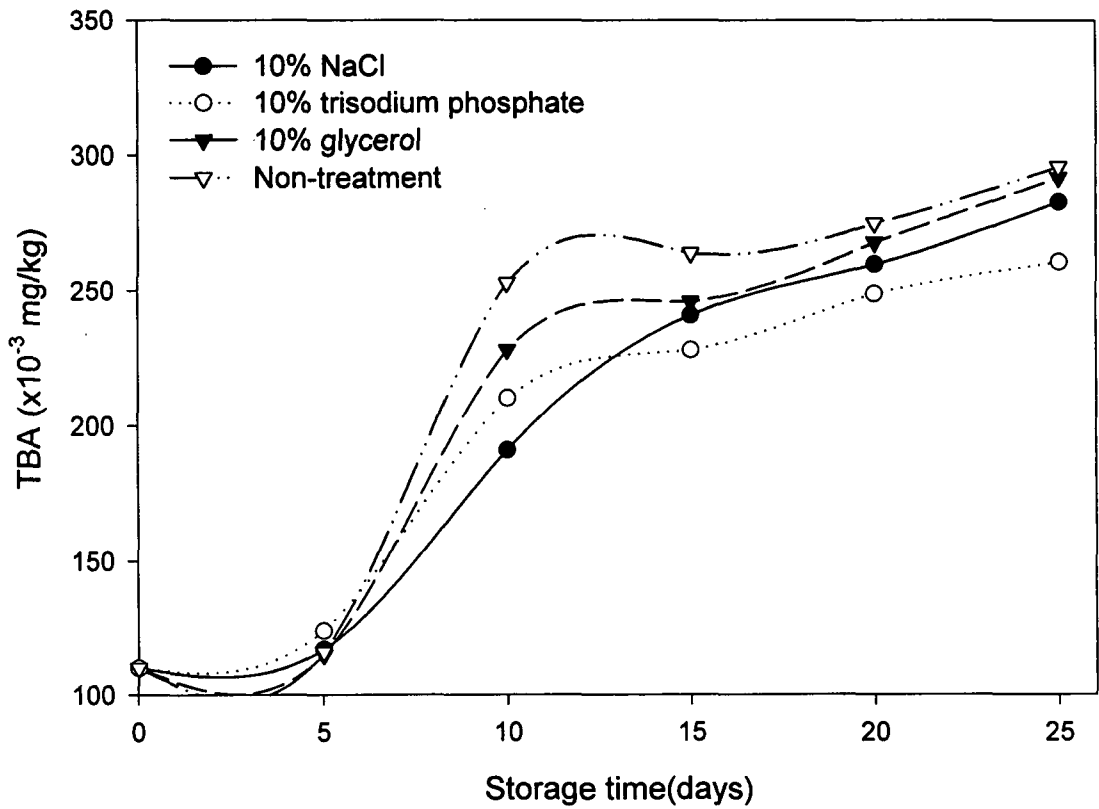


Fig. 4-37. Changes in TBA value of pork during storage at -20°C.

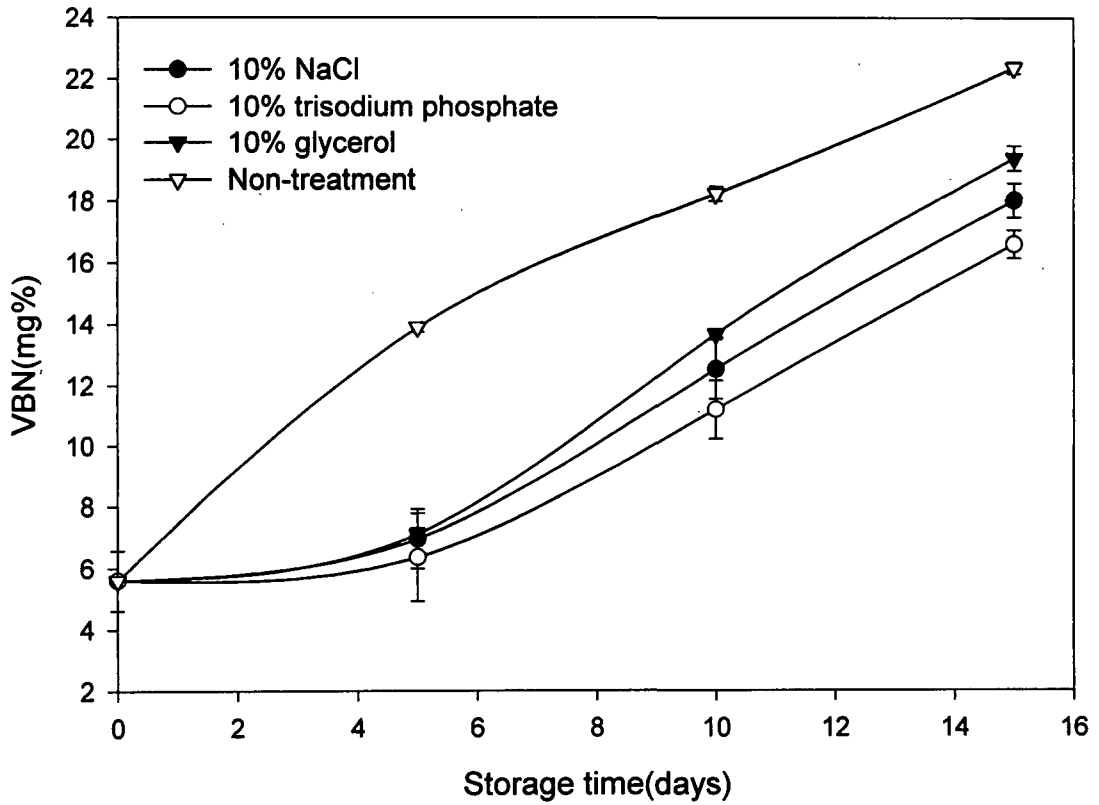


Fig. 4-38. Changes in VBN value of pork during storage at 0°C.

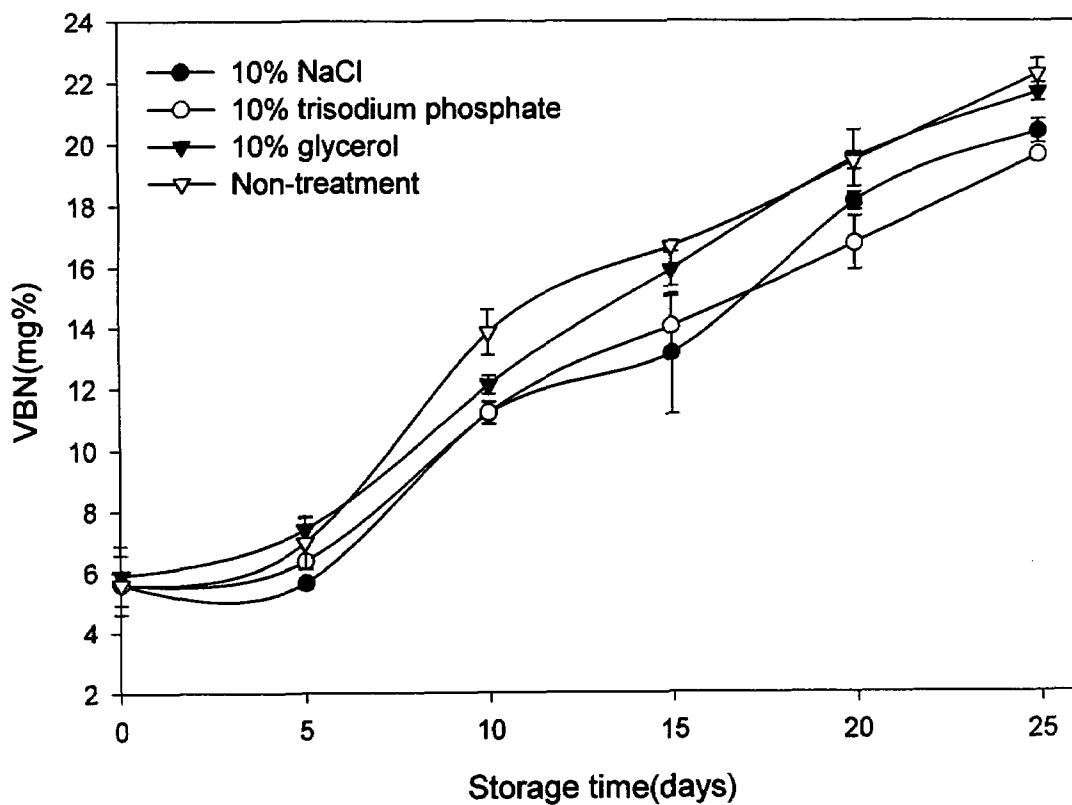


Fig. 4-39. Changes in VBN value of pork during storage at -3°C .

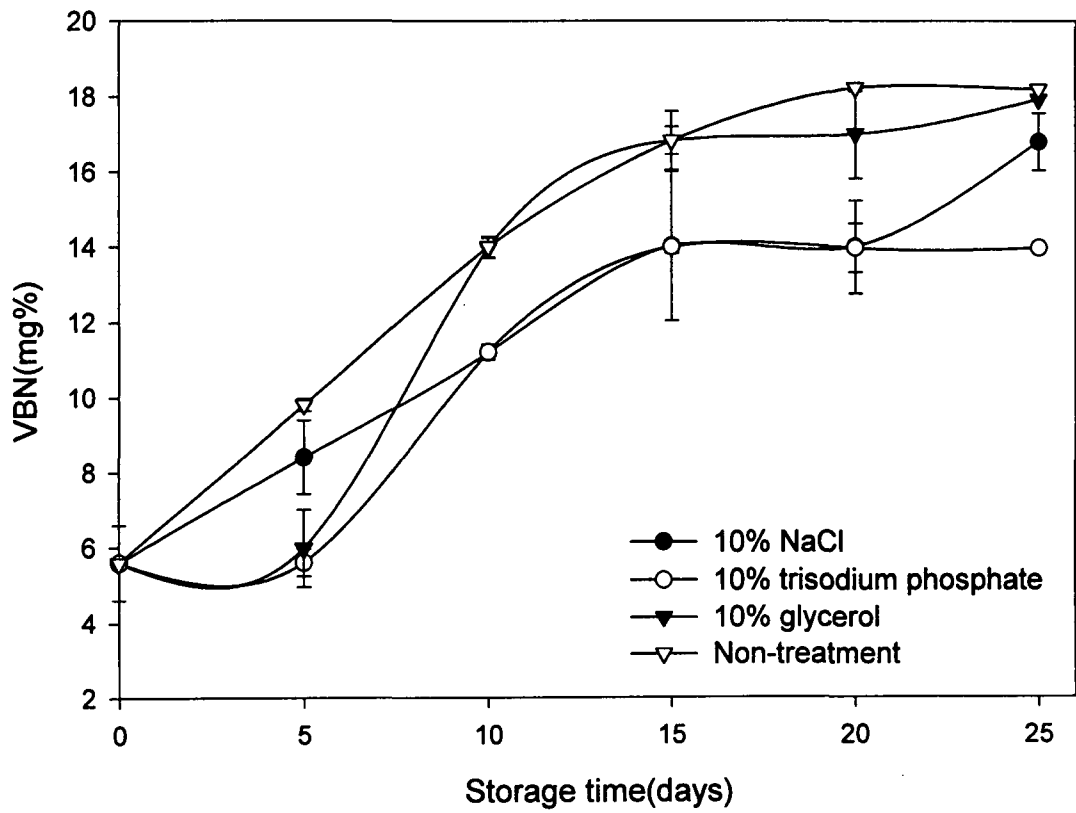


Fig. 4-40. Changes in VBN value of pork during storage at -20°C .

4. 요약

부분동결인 -3°C 의 부근의 저장온도에서 빙점강하제 처리조건별에 따른 돈육의 저장중 품질을 살펴본 결과, 빙점강하제 10 w/w% 용액에 침지한 돈육의 -3°C 에 저장하여 저장기간에 따른 수분함량의 변화를 살펴본 것으로 무처리한 시료에 비해 빙점강하제 처리 시료는 저장기간의 경과에 따른 감소폭이 매우 작게 나타났으며, 그 중에서도 특히 10 w/w% trisodium phosphate 처리구는 저장 25일 동안 거의 초기 수분함량과 변동이 없는 것으로 나타났으며, 드립 손실의 변화도 -3°C 저장 시에도 저장초기에만 0°C 저장시에 비해 약 1% 수준의 차이를 보였다. 그리고 모든 처리구에 있어 pH는 저장초기에 약간 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 10 w/w% trisodium phosphate 처리구는 5.97~6.82 정도의 pH 변화를 보여 타 처리구에 비해 높은 pH값을 유지하였다. 또한, -3°C 및 -20°C 에 저장한 시료는 모든 처리구에서 저장 25일째까지 TBA 값 및 증가속도가 거의 유사한 경향을 보이고 있으나 그 중에서 10 w/w% trisodium phosphate 및 NaCl 처리구가 무처리구에 비해 지방산패가 적게 일어났다. VBN도 TBA값과 마찬가지로 타 처리구에 비해 10 w/w% trisodium phosphate 및 NaCl 처리구가 선도 변화가 다소 느리게 일어났다.

5. 참고문헌

1. Chang, K.L.B., Chang, J., Shiau, C.Y. and Bonnie, S.P.: Biochemical, microbiological and Sensory changes of sea bass(*Lateolabrax japonicus*) under partial freezing and refrigerated storage. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 682-686 (1998)
2. Hassan, R.S., Michiyo, M., Morihiko, S. and Shigegi, K.: Influence of the partial freezing on torrymeter readings and K values of yollowtail fillets. *Nippon Suisan Gakkashi*, **56**(2), 835 (1990)
3. 김수민, 임상동, 박우문, 김영수, 김영봉, 강통삼: 포장방법별 수입 쇠고기의 유통기간 설정에 관한 연구. *한국축산학회지*, **32**, 413-421(1990)
4. Vernon, C.W., Gary, F.K. and Milton E.B.: A new extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. of Food Sci.*, **35**, 582-585(1970)
5. Hung, C.C. and Lin, C.W.: Change in quality of chines-style sausage inoculated with lactic acid bacteria during storage at 3°C and 25°C. *Natural of Food Protection*, **58**, 1227-1233 (1995)
6. 김대곤, 정근기, 성삼경, 최창본, 김성겸, 김덕영, 최봉재: 거세가 한우 및 홀스타인 비육우 도체의 이화학적 특성에 미치는 영향. *한국축산과학회지*, **38**, 239 (1996)
7. 한기동, 김대곤, 김수민, 안동현, 성삼경: 등급에 따른 한우육의 숙성 중 이화학적 변화. *한국축산학회지*, **38**, 589-596 (1996)
8. 이성기, 전기홍, 강창기, 채영석. 국산 베이컨의 10°C 저장 중 품질변화. *한국축산학회지*, **33**, 738-743 (1991)
9. 김진성, 김영환, 이한기: 한국 재래 산양육의 냉장 및 동결저장에 따른 이화학적 변화. *한국축산학회지*, **34**, 301-306 (1992)

10. 김영봉, 노정해, 이남형: 진공포장된 수입 냉장돈육의 저장성에 관한 연구
한국축산학회지, 38, 597-604 (1996)