

Vane 방법을 이용한 고추장의 항복응력 측정

장운혁 · 유병승
동국대학교 식품공학과

Yield Stress of *Kochujang* with Vane Method

Yoon-Hyuk Chang and Byoung-Seung Yoo
Department of Food Science and Technology, Dongguk University

Abstract

The vane method was used to measure yield stresses of five commercial *kochujang* samples under a controlled shear-rate operating condition. Magnitudes of vane yield stress were higher than those of yield stress using Casson model with a concentric cylinder viscometer. Magnitudes of vane yield stresses showed great differences between the static (σ_s) and dynamic yield stresses (σ_d) of *kochujang* samples with undisturbed structure (UDS) and with broken down structure (BDS). A dimensionless yield number ($N\sigma_0$) was determined from the ratio of σ_s to σ_d in order to describe the existence of temporary structure of *kochujang*.

Key words : *kochujang*, vane method, yield stress, yield number

서 론

고추장은 제조과정 중 전분질의 호화에 의해 점성이 부여되고 고추가루의 첨가로 인해 액체상에서 고체상이 분산되는 페이스트 형상을 가진 분산식품이다^(1,2). 분산식품에서의 항복응력은 고체물질 표면을 고팅시키고 작은 고체상 입자를 지속적으로 분산상태로 유지시키는데 필요한 중요한 레올로지의 한 요소이다.

분산식품의 생산과정 중 파이프라인을 통한 분산식품의 전달과정에서의 정확한 항복응력 측정은 펌프와 파이프라인을 디자인하는 데 사용될 수 있으며, 또한 분산식품을 장기간 저장할 때 발생하는 고체입자의 침전현상은 항복응력을 증가시킴으로서 방지될 수 있다⁽³⁾. 따라서 항복응력을 조절함으로써 분산식품들의 작동조건들을 최적화시킬 수 있다. 그러나 너무 높은 항복응력은 오히려 불필요한 전력소모와 그로 인한 높은 생산비용을 초래하게 되고 열교환기와 같은 가공기계의 수행능력에 큰 영향을 미치게 된다.

항복응력을 가진 분산식품의 특성은 망상구조 결합의 파괴와 변형에 있다^(4,6). 항복응력은 전단속도와 전단응력 curve상에 정적항복응력(static yield stress)과 동적항복응력(dynamic yield stress)으로 구분될 수 있으며(Fig. 1) 정적항복응력은 매우 불안정하기 때문에 아주 낮은 교란에도 쉽게 구조가 파괴되어 동적항복응력으로 전환된다⁽⁷⁾. Yoo 등⁽⁸⁾은 시료구조가 손상되지 않은 시료(undisturbed structure: UDS)와 구조가 완전히 파괴된 시료(broken down structure: BDS)로부터 정적항복응력과 동적항복응력을 각각 결정하였다.

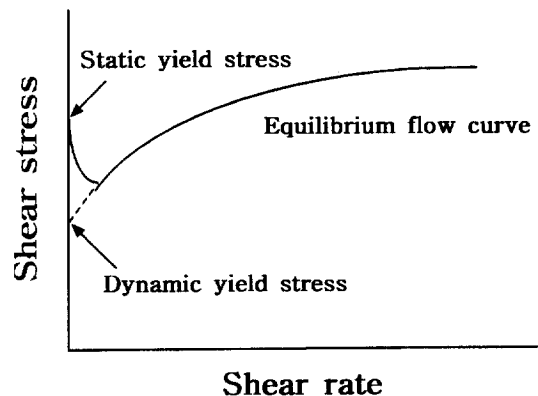


Fig. 1. Static and dynamic yield stress.

Corresponding author : Byoung-Seung Yoo, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, 3 Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea
Tel : 82-2-2260-3368
Fax : 82-2-2264-3368
E-mail : bsyoo@dgu.ac.kr

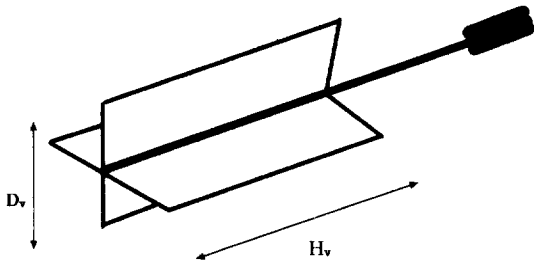


Fig. 2. Four-bladed vane attachment for yield stress measurement.

일반적으로 항복응력은 Herschel-Bulkley와 Casson과 같은 유동 모델식들에서 얻어진 전단속도와 전단응력 데이터의 외삽법(extrapolation)에 의해 결정되지만⁽⁹⁾, Casson 모델식이 Herschel-Bulkely 모델식에 비해 높은 항복응력 수치를 기대할 수 있기 때문에 대부분의 분산식품의 항복응력은 Casson 모델식을 사용하여 결정된다. 그러나 외삽법에 의한 항복응력 측정은 정확한 결과를 얻기 위해 상당한 주의력이 요구되며 실험하는 동안 전단정도에 따라 항복응력의 추정치가 쉽게 변화하게 된다. 이러한 문제점들은 항복응력을 직접 측정하는 방법인 vane 방법에 의해 해결될 수 있다⁽¹⁰⁾. 특히 vane의 특수한 구조(Fig. 2)로 인해 측정 시 시료의 구조가 쉽게 손상되는 것과 capillary나 rotational 점도계에서 발생하기 쉬운 미끄럼 현상(slip effect)등을 방지할 수 있다. 이러한 장점 때문에 최근에는 여러 연구자들^(8,11-16)이 분산식품에 대한 항복응력을 측정하기 위해 vane 방법을 많이 적용하고 있다. 특히 Yoo와 Rao⁽¹⁶⁾는 vane 방법, Casson 모델 및 동적 레올로지 데이터(dynamic rheological data)로부터 농축토마토의 항복응력들을 측정하였고, 또한 Yoo 등⁽⁸⁾은 controlled shear stress와 controlled shear-rate 조건으로부터 여러 분산식품의 vane 항복응력을 측정하여 비교 분석하였다. 이들 결과는 vane 항복응력값이 Casson 모델 및 동적 레올로지 데이터로부터 얻은 항복응력값들 보다 높고, 분산식품의 구조 파괴 정도를 결정하는데 있어서는 controlled shear-rate 조건이 controlled shear-stress 조건보다 우수한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 controlled shear-rate 시험조건에서 vane 방법을 이용하여 시판 고추장의 정적 및 동적 항복응력을 측정하여 그 적용성을 파악하고 vane 항복응력과 Casson 항복응력을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

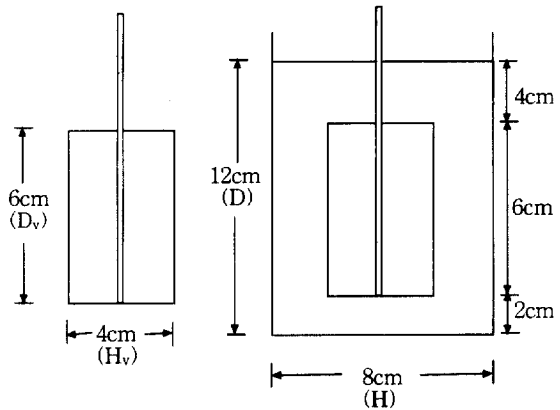


Fig. 3. Vane and vessel dimensions for yield stress determination.

재료

본 실험에 사용된 5 종류의 고추장은 시중에서 구입하여 사용하였다.

Vane 항복응력 측정

고추장의 항복응력 측정은 controlled shear-rate 조건에서 Haake VT550 viscometer(Haake Inc., Germany)를 이용하여 vane 방법으로 측정되었다. 본 실험에서 사용된 vane은 높이(H_v)가 6 cm이고 지름(D_v)이 4 cm인 4개의 날개로 구성되어 있으며 시료를 담은 원통형 용기는 높이(H) 12 cm와 지름(D) 8 cm를 사용하였다. Fig. 3은 vane과 vane이 시료용기내의 시료에 주입된 상태에서의 치수들을 보여주고 있으며 vane과 시료용기 사이의 치수비율들은 Steffe⁽⁷⁾의 연구결과에서 추천하고 있는 비율을 기초로 결정하였다. Vane 항복응력은 25°C 시료를 0.1 rpm에서 기록된 최고 토크값(maximum torque)(Fig. 4)으로부터 아래 식⁽⁹⁾에 의해 결정되었다.

$$T_m = \frac{\pi D_v^3}{2} \left(\frac{H_v}{D_v} + \frac{1}{3} \right) \sigma_{ov} \quad (1)$$

여기서 T_m는 최고 토크값(maximum torque), D_v는 vane의 지름, H_v는 vane의 높이, σ_{ov}는 vane의 항복응력을 나타낸다. 손상되지 않은 시료(UDS)에 대한 정적항복응력(σ_v)을 측정하기 위해 각 고추장 시료는 주의하여 측정용기에 옮긴 다음 시료물질의 구조적 변형이 최소가 되도록 조심스럽게 vane을 시료 속에 주입시키고 시료가 완전히 안정된 상태가 될 때까지 몇 분간의 시간간격을 둔 후 항복응력을 측정했다. 반면

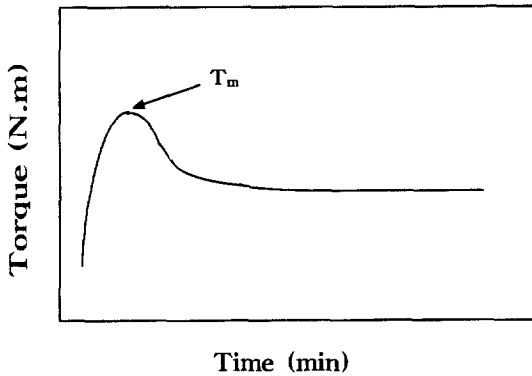


Fig. 4. Torque-time data and maximum torque (T_m).

에 구조가 이미 손상된 시료(BDS)에 대한 동적항복응력(σ_d)은 UDS의 토크값이 평형상태에 도달한 이후의 시료, 즉 구조가 파괴된 시료에 대해 다시 항복응력을 측정함으로써 결정되었다.

Casson 항복력 측정

고추장의 전단속도와 전단응력 데이터는 concentric cylinder(MVII) viscometer(Haake VT550, Haake Inc., Germany)를 사용하여 측정되었으며 Casson 모델식(식 2)으로부터 Casson 항복응력이 결정되었다.

$$\sigma^{0.5} = K_{oc} + K_c \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2)$$

여기서 $\dot{\gamma}$ 는 전단속도(s^{-1}), σ 는 전단응력(Pa), Casson 항복응력 $\sigma_{oc} = (K_{oc})^2$ 이고 Casson plastic viscosity $\eta_c = K_c^2$ 이다.

결과 및 고찰

항복응력과 Power law 매개변수

본 실험에 사용된 5 종류의 시판 고추장의 유동특성에 관한 매개변수들은 power law 모델식(식 3)에 의해 측정되었다. 여기서 얻어진 유동지수 (flow behavior index, n)는 1보다 낮은 0.22-0.35 범위의 수치를 보여주고 있어 시판 고추장은 매우 높은 shear-thinning (pseudoplastic) 유체임을 알 수 있었다. 이와 같이 고추장이 shear-thinning non-Newtonian 성질을 갖는 것은 고추장내의 전분질 및 단백질과 같은 고분자 물질과 액체상의 분산고체 물질들이 존재하기 때문인 것으로 보인다. 한편 고추장 시료의 점조도 지수(consistency index, K)는 77.1-151.1 Pa.sⁿ의 범위를 보여주고 있어 제조회사에 따라 점조도 지수의 차이가 큼을 알 수 있었다. 이들 시판 고추장의 n과 K 수치는 Yoo 등⁽¹⁾에

Table 1. Magnitudes of yield stress and yield number of kochujang; static yield stress (σ_s), dynamic yield stress (σ_d), Casson yield stress (σ_{oc}), and yield number ($N\sigma_o$)

Sample	Total solid (%)	σ_s (Pa)	σ_d (Pa)	σ_{oc} (Pa)	$N\sigma_o$ (-)
A	57.5	122.1+0.9	77.5+2.1	80.5+8.0	1.58
B	57.5	112.6+0.9	76.6+2.2	77.8+3.5	1.47
C	59.5	99.2+3.1	65.6+3.1	63.8+6.9	1.51
D	53.6	82.1+0.7	61.7+2.5	58.0+6.4	1.33
E	58.6	57.5+0.8	38.8+0.5	37.7+0.2	1.48

Table 2. Magnitudes of yield number ($N\sigma_o$) and factor ϵ of kochujang

Kochujang sample	Yield number ($N\sigma_o$)	ϵ
A	1.58	0.000
B	1.47	0.000
C	1.51	0.000
D	1.33	0.000
E	1.48	0.000

의해 연구된 숙성 전통 고추장(n=0.2; K=1.43 kPa.sⁿ)에 비해 매우 낮은 수치를 나타냈다. 이는 고추장의 제조방법과 이에 첨가되는 원료성분의 차이로 인해 시판 고추장이 전통 고추장에 비해 고분자 물질들을 보다 많이 분해시키고 있기 때문인 것으로 보인다. Kim 등⁽¹⁷⁾이 보고한 재래식과 시판 고추장의 이화학적 특성 비교연구 결과에 의하면 시판 고추장이 재래식 전통 고추장에 비해 유리당과 유리아미노산의 함량이 월등히 높은 것으로 나타났다.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Table 1에서 보여주고 있듯이 vane 방법에 의해 측정된 고추장의 정적항복응력(σ_s)과 동적항복응력(σ_d) 수치들 사이에 뚜렷한 차이를 나타내고 있어 vane 방법에 의해 측정된 고추장의 항복응력이 정확도 면에서 상당히 높음을 나타냈다. 따라서 vane 방법을 이용하여 σ_s 와 σ_d 수치들의 차이로부터 고추장 구조파괴 정도를 결정할 수 있다. Yoo 등⁽⁸⁾은 σ_s 와 σ_d 로부터 무차원(dimensionless) yield number($N\sigma_o$)를 계산하여 이로부터 시료의 일시적 구조의 존재 여부를 결정하였다. 여기서 $N\sigma_o$ 는 σ_s 와 σ_d 의 비로 계산되며, $N\sigma_o$ 의 수치가 높다는 것은 시료가 안정된 구조를 형성하고 있다는 것을 의미한다. 고추장에 대한 $N\sigma_o$ 의 수치는 1.33-1.58로 고추장 시료간에 약간의 차이를 보여주고 있으며(Table 2), 이들 수치는 Yoo 등⁽⁸⁾과 Missaire 등⁽¹²⁾에 의해 얻어진 여러 다른 분산식품들의 $N\sigma_o$ 의 수치들을 비교하여 볼 때 상당히 높은 수치를 나타냈다. 따라서 σ_s 와 σ_d 의 수치간의 큰 차이로부터 고추장에 대한 구조파괴 정도를 결정하는 데 있어 vane 방법이 적합함

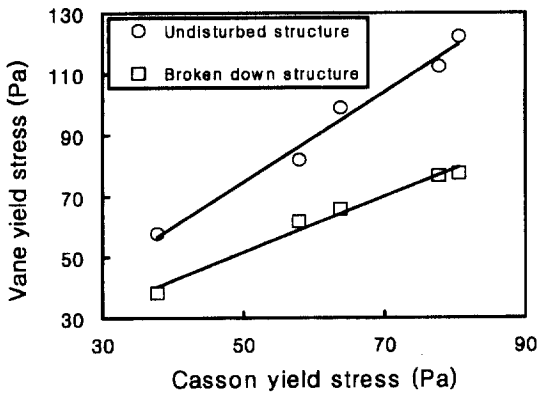


Fig. 5. Linear correlation between vane yield stress and Casson yield stress.

을 알 수 있다.

시판 고추장의 총고형분 함량(total solid content, %)의 범위는 53.6-59.6%이었으며, 총고형분 함량에 대한 항복응력과의 상관관계는 보여주지 않았다.

Vane 항복응력과 Casson 항복응력과의 상관관계

Table 1에서 보여주고 있듯이 UDS 고추장에 대한 vane 항복응력(σ_v)과 σ_{oc} 수치비교에 있어서 전단응력과 전단속도 데이터에 대한 외삽법(extrapolation)에 의해 결정된 σ_{oc} 이 vane 항복응력 보다 훨씬 낮은 수치를 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 σ_{oc} 를 측정하는 동안 시료의 구조가 대부분 파괴되기 때문이며 Qui와 Rao⁽¹¹⁾에 의한 사과소스의 항복응력 측정에서도 이와 유사한 결과를 보여주었다. 또한 vane 항복응력 측정 수치들은 σ_{oc} 에 비해 매우 낮은 편차를 보여주고 있어 vane 방법이 재현성 면에서 외삽법보다 매우 우수함을 알 수 있다. 이와 같이 σ_{oc} 측정시 재현성이 부족한 것은 전자에서 언급했듯이 외삽법에 의한 항복응력 측정은 매우 낮은 전단속도에서의 전단응력에 크게 좌우되기 때문에 vane 방법의 의한 직접 측정법에 비해 재현성 있는 결과를 얻기가 힘들다. 그러나 아래 식과 같이 UDS에 대한 σ_{ov} (σ_v)와 σ_{oc} 수치사이에는 좋은 상관관계를 보여주고 있다 (Fig. 5).

$$\sigma_{ov} = 1.47\sigma_{oc} + 1.06 \quad (R^2 = 0.980) \quad (4)$$

반면에 BDS에 대한 σ_{ov} (σ_v)와 σ_{oc} 수치의 차이(평균 수치를 기준으로 할 때 1.1-3.0 Pa)는 거의 없는 것으로 나타나 σ_v 가 외삽법에 의해 얻어진 σ_{oc} 와 잘 일치함을 보여주었다. 또한 아래 식과 같이 BDS에 대한 σ_{ov} 와 σ_{oc} 에 대해 기울기가 1에 가까운 0.91에서 좋은 상관관계를 보여주고 있다(Fig. 5).

$$\sigma_{ov} = 0.91\sigma_{oc} + 5.91 \quad (R^2 = 0.982) \quad (5)$$

이와 같이 BDS의 시료에 대한 σ_{ov} 가 σ_{oc} 수치와 거의 일치하는 것으로 보아 이들 항복응력 수치들은 vane의 실제 지름(D_v)에서 시료가 항복(yield)된 것으로 볼 수 있다^(4,12). 그러나 Missaire 등⁽¹²⁾이 주장하고 있듯이 UDS의 시료인 경우 σ_{ov} 즉 σ_v 는 $D_v(1+\epsilon)$ 와 $H_v(1+\epsilon)$ 를 가진 vane의 표면에서 구조가 파괴되어 항복응력을 갖게 된다. 여기서 factor ϵ 는 시료의 망상구조의 응집 강도에 대한 지표로 표현될 수 있으며, ϵ 의 수치는 $N\sigma_v$ 로부터 아래 식(식 6)에 의해 계산될 수 있다.

$$\frac{\sigma_{ov}}{\sigma_{oc}} = N_{\infty} = (1+\epsilon)^3 \quad (6)$$

위 식으로부터 계산된 고추장의 ϵ 의 수치는 0.100-0.169로 나타났으며 Yoo 등⁽⁸⁾의 연구결과에서 보여준 여러 분산식품들의 ϵ 수치들(0.030-0.248)과 비교해 볼 때 높은 수치를 보여주고 있어 고추장 시료는 여러 분산식품들 중에서 비교적 강한 결합구조를 형성하고 있는 시료에 속함을 알 수 있었다.

요 약

다섯 종류의 시판 고추장에 대한 항복응력은 vane 방법에 의해 controlled shear-rate 조건에서 측정되었다. Vane 항복응력은 전단속도와 전단응력 데이터의 외삽법(extrapolation)에 의해 결정된 Casson 항복응력보다 높은 수치를 보여주었다. 고추장의 구조가 손상되지 않은 시료와 이미 손상된 시료에 대해 vane 방법에 의해 정적항복응력(σ_s)과 동적항복응력(σ_d)이 각각 측정되었으며 큰 수치 차이로부터 고추장에 대한 구조파괴 정도를 결정하는 데 있어 vane 방법이 적합함을 알 수 있었다. σ_{ov} (σ_s , σ_d)와 σ_{oc} 수치 사이에는 좋은 상관관계를 보여주고 있으며 σ_d 수치는 외삽법에 의해 얻어진 σ_{oc} 수치와 잘 일치함을 나타냈다. σ_s 와 σ_d 의 비율로부터 얻어진 무차원 yield number($N\sigma_v$)는 고추장의 일시적 구조 존재여부를 결정하는데 사용될 수 있다. $N\sigma_v$ 로부터 계산된 factor ϵ 의 수치($\epsilon=0.100-0.169$)로부터 고추장은 강한 결합구조를 형성하고 있는 분산식품임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-99-041-G00114)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Yoo, B.S., Choi, W.S. and Ryu, Y.K. Flow properties of traditional kochujang: effect of fermentation time. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutri.* 28: 554-558 (1999)
2. Yoo, B.S. and Choi, W.S. Effect of fermentation time on rheological properties of kochujang in steady and dynamic shear. *Food Sci. Biotechnol.* 8: 300-304 (1999)
3. Rao, M.A. Predicting flow properties of food suspensions of plant origin. *Food Technol.* 41: 85-88 (1987)
4. Keentok, M.: The measurement of the yield stress of liquid. *Rheol. Acta.* 21: 325-332 (1982)
5. Dzuy, N.Q. and Boger, D.V. Yield stress measurement for concentrated suspensions. *J. Rheol.* 27: 321-349 (1983)
6. Dzuy, N.Q. and Boger, D.V. Direct yield stress measurement with the vane method. *J. Rheol.* 29: 335-347 (1985)
7. Steffe, J.F. Yield stress: Phenomena and measurement, pp. 363-376. In: *Advances in Food Engineering.* Singh, R.P. and Wirakartakusmah, A. (eds.), CRC Press, Boca Raton, Fla., USA (1992)
8. Yoo, B.S., Rao, M.A. and Steffe, J.F. Yield stress of food dispersions with the vane method at controlled shear rate and shear stress. *J. Texture Studies* 26: 1-10 (1995)
9. Rao, M.A. and Cooley, H.J. Applicability of flow models with yield for tomato concentrates. *J. Food Proc. Eng.* 6: 159-173 (1983)
10. Rao, M.A. and Steffe, J.F. Measuring yield stress of fluid foods. *Food Technol.* 51(2): 50-52 (1997)
11. Qui, C-G and Rao, M.A. Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. *J. Food Sci.* 53: 1165-1170 (1988)
12. Missaire, F., Qui, C-G and Rao, M.A. Yield stress of structured and unstructured food suspensions. *J. Texture Studies* 21: 479-490 (1990)
13. Tung M.A., Speers, R.A., Britt, I.J., Owen, S.R., and Wilson, L.L. Yield stress characterization of structured foods. pp. 79-88. In: *Engineering and Food, Vol. I. Physical Properties and Process Control.* Spiess, W.E.L. and Schubert, H. (eds.), Elsevier Applied Science, London, UK (1990)
14. James, A.E., Williams, D.J.A., and Williams, P.R. Direct measurement of static yield properties of cohesive suspensions. *Rheol. Acta* 26: 437-446 (1987)
15. Yoshimura, A.S., Prud'homme, R.K., Princen, H.M., and Kiss, A.D. A comparison of techniques for measuring yield stresses. *J. Rheol.* 31: 699-710 (1987)
16. Yoo, B. and Rao, M.A. Yield stress and relative viscosity of tomato concentrates: effect of total solids and finisher screen size. *J. Food Sci.* 60: 777-779, 785 (1995)
17. Kim, Y.S., Kwon, D.J., Oh, H.I, and Kang, T.S. Comparison of physicochemical characteristics of traditional and commercial kochujang during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 26: 12-17 (1994)

(2000년 3월 16일 접수)