

입자크기와 펄프함량이 농축토마토의 물성에 미치는 영향

유 병 승 / 한국식품공업협회
M. A. Rao / Cornell University

1. 서 론

농축토마토(tomato concentrate) 즉 토마토 퓨레(puree), 토마토 페이스트(paste)는 상업적으로 중요한 품목중의 하나로서 농축토마토의 특성상 물성(rheological properties)을 연구한다는 것은 상당히 중요하다. 1987년 미국에서 생산된 토마토 소스 만 해도 약 14억불 정도로 상당히 큰 비중을 차지하고 있다. 우리나라로 음식의 서구화로 인해 토마토 소스의 수요는 계속 증가하고 있다고 할 수 있겠다.

농축토마토는 일종의 액상매개체(serum) 속에 분산된 고형입자(pulp) 상태로 있는 식품서스펜션(food suspension)이다. 따라서 토마토 펄프가 물성에 미치는 영향을 이해한다는 것은 중요하다. 이것은 펄프함량이나 입자크기 심지어 입자형태가 직접적으로 농축토마토의 물성에 크게 영향을 미치고 있기 때문이다. 따라서 농축토마토의 물성은 품질을 좌우하는데 중요한 지표가 될 수

있다. 물성은 바람직한 특성을 지닌 제품의 조제(formulation)나 처리조작(handling operation)에 있어서의 디자인(pump나 pipe design)에 중요한 역할을 한다. 물성중에서 특히 항복력(yield stress)은 여러식품 중에서 농축토마토에 가장 중요한 물성요소이다. 항복력은 정지된 물체를 움직이는데 요구되는 최초의 응력(stress)으로서 정의되며 식품의 구조(structure)를 파괴시키는데 요구되는 단위면적당의 힘(force)으로 식품의 망상조직(network)의 힘과 연관되어 있고, 고체물질에 코팅(coating)(예 : 초코렛 코팅)을 한다던가 조그마한 고체상 입자를 서스펜션 상태로(예 : 토마토케첩, 사파소스 등)계속 유지 시키는데 필요한 중요한 물성요소이다. 또한 물질(예 : 유아식 (baby foods))이 얼마나 잘 수분에 유지되는지 또는 얼마나 잘 유체속에 고체상 입자의 침전(setting)(예 : spices in salad dressing 혹은 스파케티소스)을 방지할 수 있는지를 결정

필자약력 동국대학교 공과대학 식품공학과 졸업(1983년)
고려대학교 농과대학 식품공학과 석사 학위취득(1986)
미국 Rhode Island 주립대학 박사 학위취득(1992년)
미국 Del's 음료회사 연구원(1991~92년)
미국 Cornell 대학 Postdoctoral Associate(1992~94년)
현재 한국식품공업협회 과장, 고려대 식품공학과 강사

시켜 줄 수 있다. 일반적으로 항복력은 고체표면을 코팅한 후 표면의 두께라든가, 기계적 분산(spread)을 결정하는데 중요한 물성요소이다.⁽¹⁾

항복력의 정확한 양적개념은 식품공장에서 농축서스펜션(concentrated suspension)을 취급, 가공, 전달하는데 매우 중요하다. 예를들면 파이프에 의한 서스펜션 전달(suspension pipeline transport)에서 항복력의 실제 값을 안다는 것은 펌프나 Pipeline 디자인에 꼭 필요하다. 물질의 항복력을 높임으

로서 장기간 중력에 의해 초래될 수 있는 고체상 입자의 침전(settling)현상을 방지시켜줄 수 있다. 따라서 항복력의 수치를 조절함으로서 서스펜션의 전달과정에서 작동조건들(operating conditions)을 최적(optimum), 그리고 경제적(economic)으로 유지시킬 수 있다. 너무 큰 항복력은 오히려 불필요한 높은 전력소모나 그로인한 고가의 비용(operating cost)을 초래하게 되고 열교환기(heat exchanger)와 같은 가공기계의 수행능력에 큰 영향을 미친다.

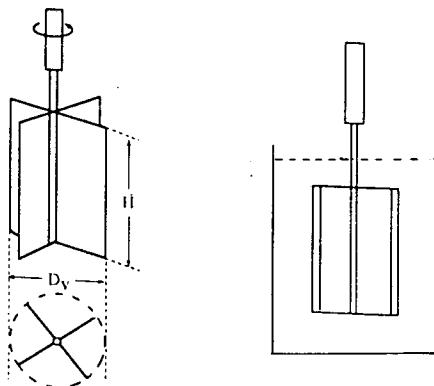


그림 1. Vane의 구조

농축토마토의 항복력을 측정하기 위해서는 그림 1에서 보여주듯이 간단하고도 직접적으로 측정할 수 있는 방법인 Vane이 주로 사용되어 왔었다.^(2, 3) 대부분 연구에서 사용되는 Stress relaxation과 Extrapolation 방법 등은 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해 상당한 주의력과 시간이 소모되는 것과는 달리 Vane 방법은 정확하고 측정하기 간단하다는 장점이 있다. Vane의 특수한 구조(그림 1)때문에 항복력 측정시에 초래되기 쉬운 Sample의 구조손상에 큰 영향을 미치지 않는 반면 Capillary나 Rotational 점성계에서 발생하기 쉬운 미끄러짐 현상(slip effect)을 방지할 수 있다. 따라서 Vane 방법은 Stress relaxation나 Extrapolation방법으로 측정할 때 초래되는 약한 Sample 구조에의 영향과는 달리 손상된(disturbed) 그리고 손상되지 않은(undisturbed) Sample의 정적(static) 그리고 동적(dynamic) 항복력을

결정하는데 상당히 좋은 방법으로 제시되었다. Yoo and Rao⁽³⁾는 항복력을 얻기 위해 전단속도조절(controlled shear rate)이나 전단력조절(controlled shear stress) Rheometer를 사용했는데 그 원리와 전형적인 Curve는 그림 2와 3에서 보여주고 있다.

식품서스펜션의 구성분들(components)이 물성에 미치는 영향을 이해하기 위해서 여러 펄프함량을 포함한 특별히 조제된 Sample로 부터 많은 연구가 되어왔으나 펄프의 입자크기를 조절해서 Sample을 조제해 물성을 연구한 보고논문은 많지 않다. Missaire et al.⁽⁴⁾는 수압을 이용해 사과소스를 세척하여 사과소스의 구조가 손상된 Sample을 가지고 연구를 했다.

Yoo and Rao⁽²⁾는 초기기본 입자구조의 변화를 방지하기 위해 토마토 Serum를 가지고 농축토마토를 세척하여 얻은 펄프를 이용해서 Sample을 조제했다(그림 4). 따라서

이 보고서에는 Yoo and Rao⁽²⁾에 의한 방법으로 분리된 펄프의 입자크기와 펄프의 양

이 농축토마토의 물성에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

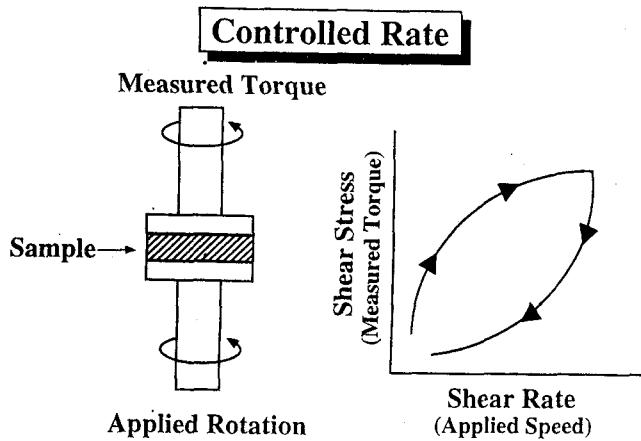


그림 2. 전단속도조절 (controlled shear rate) Rheometer의 원리와 전형적인 curve.

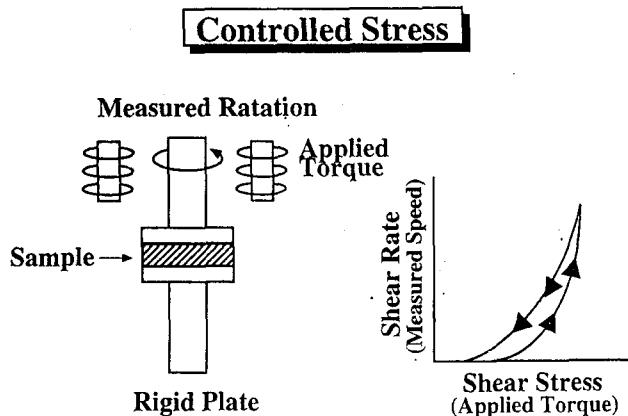


그림 3. 전단력조절 (controlled shear stress) Rheometer의 원리와 전형적인 curve.

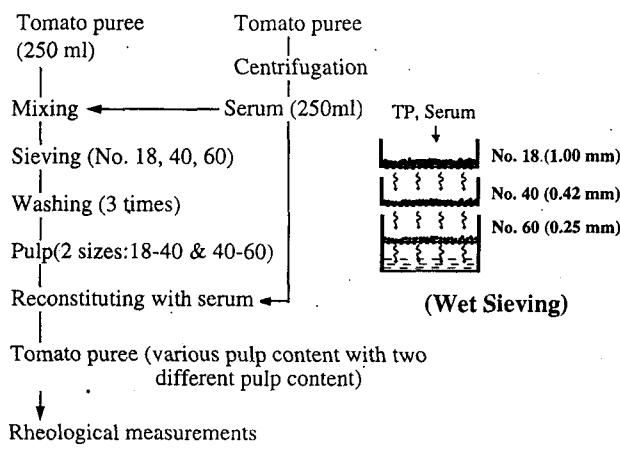


그림 4. 2개의 다른 펄프입자크기와 여러 펄프함량을 가진 토마토 퓨레의 제조방법

2. 입자의 크기(Particle Size) 분류

펄프입자는 주로 Wet sieving 기술에 의한 낫은 비용으로 간단히 분리될 수 있다.⁽⁵⁾ 그림 4는 Wet sieving 방법을 이용한 2개의 입자크기와 여러 펄프함량을 가진 농축토마토의 조제방법을 보여주고 있다. 즉 농축토마토가 원심분리법에 의해 분리된 Serum과 혼합된 다음 이 혼합물이 3개의 체(sieve)를 통과하고 Serum으로 세척 된다. 이때 체번호 40과 60에서 걸려진 입자가 얻어진다. 2개의 다른 입자 크기를 가진 약 10~35% 농축토마토가 제조되어 물성측정에 이용된다.

Wet sieving 방법을 좀더 자세히 설명하면 농축토마토와 Serum이 혼합된 Sample을 체 번호 18(체구멍 지름 1mm) 번호 40(지름 0.42mm), 그리고 번호 60(지름

0.25mm)의 일련의 Set에 통과시키면 체번호 40에 걸려진 입자크기는 체번호 18과 체번호 40의 중간 크기로 추정 가능하게 된다. 즉 체번호 40에 남아있는 입자의 지름 크기는 0.71mm가 되고 체60에 남아있는 입자크기는 0.34mm가 된다. 이 보고서는 체번호 40이나 60에서 얻어진 두개의 다른 입자를 TP4 그리고 TP6로 편의상 표기하기로 하겠다.

Wet sieving 방법의 정확도를 알아보기 위해 Coulter 입자 분석기(Coulter Particle Anaylser)를 가지고 레이저 회절(laser diffraction)에 의해 분석된 부피-빈도수 분포도(volume-frequency distribution)에 의하면 체번호 60의 입자크기의 경우 Wet sieving 방법에서 얻어진 평균입자크기(0.34mm)와 거의 근사한 평균수치(0.36mm)를 보여주었다(그림 5).

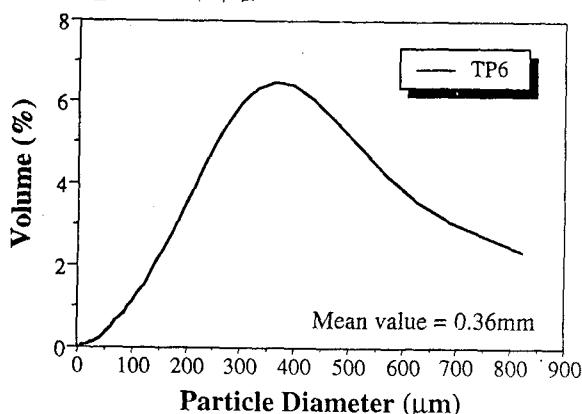


그림 5. Coulter 입자 분석기에 의한 부피-빈도수 분포도(volume-frequency distribution).

3. 입자크기(Particle Size)가 점도(Viscosity)에 미치는 영향

TP6 (체번호 60에서 얻어진 sample)의 점도(viscosity)나 점조도(consistency index)는 TP4 (체번호 40에서 얻어진 sample)보다 훨씬 커졌다(표 1).

이것은 입자크기가 분명히 농축토마토의 Flow properties에 영향을 미치고 있다는 것을 입증해 준다.

Saunders⁽⁶⁾ and Parkinson et al.⁽⁷⁾는 입자크기가 감소함에 따라 점도가 증가하는 것

을 발견했다. 입자크기가 감소함에 따라 주어진 부피속에 입자의 수가 증가해 그 결과 입자사이의 평균거리가 감소해짐으로서 점성이 증가한다.⁽⁸⁾

Tanglertpaibul and Rao⁽⁹⁾는 토마토쥬스 제조공정상의 Screen size에 대한 점도의 영향을 관찰했는데 작은 Screen size는 토마토의 입자크기를 줄이는 동시에 큰 입자를 제거한다. 즉 작은 Sample size를 사용하면 좀은입자 크기 분배나 적은양의 큰 입자를 가지고 있는 Sample이 나오게 되는데 아마도 숫자가 많은 작은입자의 넓은 표면적과 숫자가 적은 큰입자 자체의 성질 때문에 Sample의 전체 점도를 높여 줄 수 있다.

표 1. 농축 토마토의 Power law model 변수(parameter)와 점도(η_a).

Pulp Content (%)	TP4			Pulp Content (%)	TP6		
	n (-)	K (Pa.s ^a)	η_a (Pa.s)		n (-)	K (Pa.s ^a)	η_a (Pa.s)
11.8	0.88	0.02	0.01	10.6	0.50	0.65	0.14
14.2	0.86	0.06	0.04	12.2	0.43	0.92	0.17
17.7	0.65	0.43	0.15	17.5	0.22	4.70	0.45
19.3	0.59	0.84	0.24	21.5	0.17	8.98	0.75
22.5	0.53	1.21	0.30	23.7	0.17	14.6	1.22
25.3	0.48	2.42	0.50	26.4	0.08	27.3	1.73
28.8	0.50	3.67	0.83	30.7	0.12	39.5	2.83
31.2	0.52	4.89	1.15	34.7	0.13	51.7	3.76

따라서 적은 Screen size는 두가지 상반된 방법으로 농축토마토의 전체점도에 영향을 미칠 수 있다고 본다. 즉 첫째는 조그만 입자의 큰 표면적에 의해 전체점도를 증가시키고, 두째로는 큰 입자를 제거함으로써 전체점도를 감소시킨다는 것이다.

Maron and Pierce에 의해 개발된 단일요소 공식(single parameter equation)에 의하면 비식품류 서스펜션(non-food suspension)은 적당한 농도 범위안에서 상대점도(relative viscosity)와 잘 상관관계를 보여왔다. (10) 그 식은 다음과 같다.

$$\eta_r = [1 - \phi/A]^{-2}$$

η_r = 상대점도

ϕ = 고체상의 부피획분(volume fraction of solid)

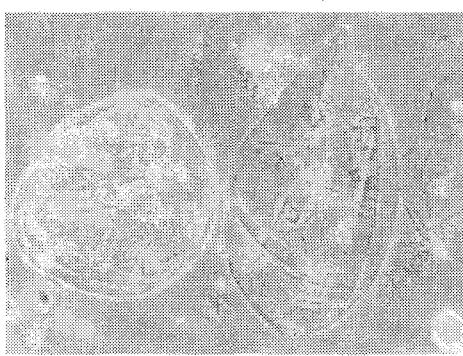
A = 단일상수(single constant)

여기서, η_r = 농축토마토의 점도/serum의 점도로 정의된다.

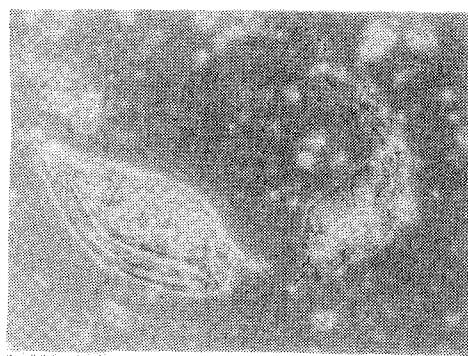
Metzner⁽¹⁰⁾에 의하면 위식을 이용해서 입자의 형태 또한 추측 가능하다. 그는 입자의 종횡비(aspect ratio)가 증가함에 따라 A의 값이 감소한다는 것을 보여주었다. 다시 말하면 종횡비가 1 즉 “완전구형”일 때 A의 값은 0.6이고 종횡비가 6~8 즉 “거친구형”일 때는 A의 값은 0.44이다.

Yoo and Rao⁽²⁾에 의하면 농축토마토의 A값(0.44~0.55)을 고려해 볼 때 입자의 형태는 거친 비정규적 구형에 가까운 것처럼 보였다. Kertesz and Loconti⁽¹¹⁾에 따르면 현미경검사를 통해서 관찰된 토마토쥬스의 부유입자(suspended particle)는 비정규적 형태로 밝혀졌으며 이 비정규적 형태는 열처리 과정중 입자의 불균형한 형태로 변형된다. 가공도중 즉, 조직(tissue)의 손상과 같은 요인들에 의해 초래된다고 보고 있다.

그림 6은 토마토쥬스와 농축토마토에서의 입자들을 현미경으로 본 것이다.



0.033~5B 토마토 주스



0.033~34B 농축토마토(30 Brix)

그림 6. 현미경으로 통해본 토마토 주스와 농축토마토의 입자구조

4. 펠프함량(Pulp Content)가 점도(Viscosity)에 미치는 영향

그림 7은 펠프함량은 점조도(consistency index)와 상당히 높은 상관관계를 가지고 있다는 것을 보여준다. 반면에 아래식들에서 보다시피 펠프함량과 그 점도(viscosity)와의 관계도 좋은 상관관계를 보여주었다.

$$\eta_{a, 20} = 0.02 \times \exp^{(0.22PC)} ; R^2 = 0.92 \text{ for TP4}$$

$$\eta_{a, 20} = 0.34 \times \exp^{(0.14PC)} ; R^2 = 0.99 \text{ for TP6}$$

Jinescu⁽¹²⁾에 의하면 입자의 농도가 증가함에 따라 부피당 입자수가 증가하기 때문에 입자와 입자간의 결합이 강해지고 이 강한 결합관계가 점성을 높여주는 결과를 초래한다고 한다. 따라서 필요함량의 증가와 더불어 입자들간에 서로 접촉하는 횟수가 증가하고 그에 따른 입자간의 결합이 강해진다. 따라서 펠프함량이 농축 토마토의 점도에 미치는 영향은 높아지게 되는 것이다.

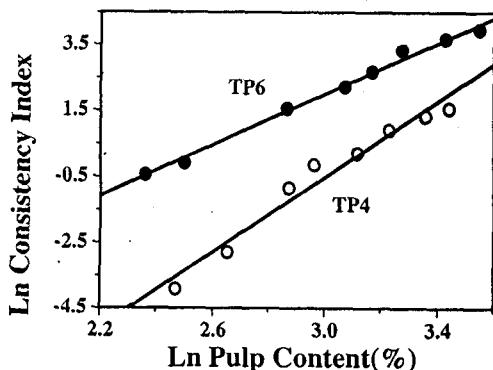


그림 7. 펠프함량과 점조도와의 관계

5. 펠프함량(Pulp Content)이 항복력(Yield Stress)에 미치는 영향

그림 8에서 보여주듯이 항복력(σ_{ov})의 제곱근은 거의 펠프함량 10~15% 범위에서 거의 일정했으나 펠프함량이 증가함에 따라 항복력이 증가하는 경향을 보여주었다. 특

히 20% 이상의 펠프함량에서는 항복력의 제곱근과 펠프함량 사이에 직선적 관계를 보여주고 있다. 이같은 관계는 사과소스에서도 비슷한 결과를 보여주었다.⁽¹³⁾ 농축토마토의 항복력이 펠프함량의 제곱근과 비례하고 있음은 높은 상관계수($r=0.99$)로서 증명될 수 있다.

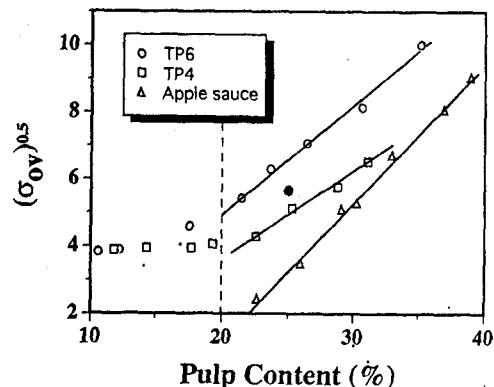


그림 8. 펠프함량과 항복력과의 관계

상승효과(synergist effect)를 관찰하기 위해 크기가 다른 2개의 입자의 동등한 양으로부터 약 25% 농축토마토 Sample이 조제되었는데 [그림 8]에서 보여주듯이 2개의 Curve들 사이에 이 Sample의 항복력이 존재하므로 크기가 다른 입자의 혼합으로 인한 어떤 상승효과는 존재하지 않음을 알 수 있다.

6. 항복력(Yield Stress), 점도(Apparent Viscosity)와 펠프함량(Pulp Content), 입자크기(Particle Size)와의 상관관계

항복력, 점도, 펠프함량 그리고 입자크기에 대한 상관관계를 식으로 표시한다는 것은 그들의 효과를 이해하는데 도움을 준다. 즉 농축토마토의 항복력과 점도를 위한 모델(model)을 정립시킨다는 것은 반드시 필요하다. 그 이유는 펠프함량과 입자크기로부터 항복력과 점도를 예측 가능하게 하기 때문이다.

사과소스에 대한 초기연구⁽¹³⁾를 기반으로 해서 2개의 Model이 다음과 같이 정립되었다.

$$\sigma_{ov} = 12.4 + 2.04 \times 10^{-4} (PC)^{3.34} (PS)^{-1.03} R^2 = 0.88$$

$$\eta_{a,20} = \eta_{a,20} + 1.49 \times 10^{-5} (PC)^{3.11} (PS)^{-1.31} R^2 = 0.99$$

여기서 σ_{ov} =vane 항복력(yield stress)

PC=펄프함량

PS=입자크기

$\eta_{a,20}$ =점도(apparent viscosity at 20 sec⁻¹)

$\eta_{se,20}$ =serum 점도(serum viscosity at 20 sec⁻¹)

이들 모델들에서 펄프함량(PC)의 지수(exponent)는 양수의 합("+"")을 보여주고 있는데 이것은 펄프함량이 증가함에 따라 항복력(YS)과 점도(AV)가 증가한다는 것을 보여준다. 반면에 입자크기(PS)의 지수는 음수의 합("−")을 보여주는데 이것은 반대로 입자크기가 증가함에 따라 항복력과 점도가 감소함을 뜻한다. 따라서 농축토마토에서 높은 항복력과 점도를 얻기 위해서는 작은 입자크기를 가진 높은 펄프함량이 요구되어진다.

여기서 높은 회귀계수(R^2)값에서 보여주듯이 펄프함량이 입자크기가 분명히 항복력과 점도에 영향이 미치고 있다는 것을 알 수 있다. 이런 펄프함량과 입자크기와의 상대적 역할은 펄프함량이 증가하고 입자크기가 감소함에 따라 농축토마토의 입자간의 결합력이 강해질 수 있다는 것으로 설명될 수 있다.

참 고 문 헌

1. Steffe, J. F. 1992. Yield stress : phenomena and measurement. In *Advances in Food engineering*(R. P. Singh, and M. A. Wirakartakusumah, eds.), pp. 363~376, CRC Press, Boca Raton, FL.
2. Yoo, B. and Rao, M.A. 1994. Effect of unimodal particle size and pulp content on rheological properties of tomato puree. *J. Texture Studies*(In press).
3. Yoo, B. and Rao, M.A. 1994. Yield stress of food suspensions with the vane method at controlled shear rate and shear stress. *J. Texture Studies* (In press).
4. Missaire, F., Qiu, C-G, and Rao, M.A. 1990. Yield stress of structured and unstructured food suspensions. *J. Texture Studies* 21, 479~490.
5. Kimball, L.B. and Kertesz, Z.I. 1952. Practical determination of size distribution of suspended particles in macerated tomato products. *Food Technol.* 6, 68~71.
6. Saunders, F.L. 1961. Rheological properties of monodispers latex systems I. Concentration dependence of relative viscosity. *J. Colloid Sci.* 16, 13~22.
7. Parkinson, C., Matsumoto, S., and Sherman, P. 1970. The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non-Newtonian dispersed system. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 150~160.
8. Agarwala, M.K., Patterson, B.R. and Clark, P.E. 1992. Rheological behavior of powder injection molding model slurries. *J. Rheol.* 36, 319~334.
9. Tanglertpaibul, T. and Rao, M.A. 1987. Rheological properties of tomato concentrates as affected by particle size and methods of concentration. *J. Food Sci.* 52, 141~145.
10. Metzner, A.B. 1985. Rheology of suspensions in polymeric liquids. *J. Rheol.* 29, 739~775.
11. Kertesz, Z.I. and Loconti, J.D. 1944. Factors determining the consistency of commercial canned tomato juice. NYS Agricultural Experiment Station Tech. Bull. No. 272.
12. Jinescu, V.V. 1973. The rheology of suspensions. *Int. Chem. Eng.* 14(3), 397~420.
13. Qiu, C-G. and Rao, M.A. 1988. Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. *J. Food Sci.* 53, 1165~1170.