

<연구논문>

반고형 식품류의 정상유동특성 및 동적 점탄성

송기원 · 장갑식

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 4월 29일 접수)

Steady Shear Flow and Dynamic Viscoelastic Properties of Semi-Solid Food Materials

Ki-Won Song and Gap-Shik Chang

Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received April 29, 1999)

요 약

본 연구에서는 Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II)를 사용하여 세 종류의 상용 반고형 식품(마요네즈, 토마토 케찹, 와사비)의 정상유동특성 및 소진폭 전단변형하에서의 동적 점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 이들 측정 결과로부터 정상유동특성의 전단속도 의존성 및 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 보고하였다. 그리고 항복응력의 향을 갖는 몇 가지 점소성 유동모델을 사용하여 정상유동특성을 정량적으로 평가하고 이들 모델의 적용성을 비교·검증하였다. 나아가서 수정된 형태의 지수법칙 관계식을 도입하여 정상유동특성(비선형 거동)과 동적 점탄성(선형 거동)간의 상관관계에 대해 검토하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다. (1) 반고형 식품류는 상당한 크기의 항복응력을 갖는 점소성 물질로서 전단속도가 증가할수록 정상류점도가 급격히 감소하는 shear-thinning 거동을 나타낸다. (2) Herschel-Bulkley 모델, Mizrahi-Berk 모델 및 Heinz-Casson 모델은 반고형 식품류의 정상유동거동을 잘 기술할 수 있다. 이들 중에서도 Heinz-Casson 모델이 가장 우수한 적용성을 갖는다. (3) 반고형 식품류는 임계 전단속도를 경계로 shear-thinning 특성이 변화한다. 즉 낮은 전단속도에 비해 높은 전단속도 영역에서 분산입자 응집체의 구조파괴가 더욱 활발하게 진행되어 보다 현저한 shear-thinning 특성을 나타낸다. (4) 저장탄성을 및 손실탄성은 양자 모두 각주파수가 증가할수록 점차로 증가하나 각주파수 의존성은 그다지 크지 않다. 또한 광범위한 각주파수 영역에서 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 보다 우세하게 나타난다. (5) 정상류점도, 동적점도 및 복소점도는 모두 power-law 모델의 거동을 잘 만족한다. 또한 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계는 수정된 형태의 지수법칙 관계식에 의해 잘 기술될 수 있다.

Abstract—Using a Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II), the steady shear flow and the small-amplitude dynamic viscoelastic properties of three kinds of semi-solid food materials(mayonnaise, tomato ketchup, and wasabi) have been measured over a wide range of shear rates and angular frequencies. The shear rate dependence of steady flow behavior and the angular frequency dependence of dynamic viscoelastic behavior were reported from the experimentally measured data. In addition, some viscoplastic flow models with a yield stress term were employed to make a quantitative evaluation of the steady flow behavior, and the applicability of these models was also examined in detail. Furthermore, the correlations between steady shear flow(nonlinear behavior) and dynamic viscoelastic(linear behavior) properties were discussed using the modified power-law flow equations. Main results obtained from this study can be summarized as follows : (1) Semi-solid food materials are regarded as viscoplastic fluids having a finite magnitude of yield stress, and their flow behavior shows shear-thinning characteristics, exhibiting a decrease in steady flow viscosity with increasing shear rate. (2) The Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk, and Heinz-Casson models are all applicable to describe the steady flow behavior of semi-solid food materials. Among these models, the Heinz-Casson model has the best validity. (3) Semi-solid food materials show a stronger shear-thinning behavior at shear rate region higher than a critical shear rate where a more progressive structure breakdown takes place. (4) Both the storage and loss moduli are increased with increasing angular frequency, but they have a slight dependence on angular frequency. The elastic behavior is dominant to the viscous behavior over a wide range of angular frequencies. (5) All of the steady flow, dynamic, and complex viscosities are well satisfied with the power-law model behavior. The relationships between steady shear flow and dynamic viscoelastic properties can well be described by the modified forms of the power-law flow equations.

Keywords : Semi-solid food material, Steady shear flow properties, Dynamic viscoelastic properties, Viscoplastic flow model, Yield stress, Shear-thinning behavior, Herschel-Bulkley model, Mizrahi-Berk model, Heinz-Casson model, Modified power-law flow equation

1. 서 론

식품재료로 사용되는 원료는 기본적으로 탄성의 세포벽

과 점성의 세포 원형질로 이루어진 점탄성 물질이며 이로부터 추출 분리된 탄수화물, 단백질, 지방 등은 다양한 분자구조를 갖는 생체고분자 물질들이다. 반고형 식품류는

이들이 혼합된 물질로서 액체를 연속상으로 하여 콜로이드 입자들이 분산되어 있는 입자 분산계(disperse system)이다. 따라서 입자 분산상들이 형성하는 구조적 특성으로 인하여 전단속도 또는 전단응력이 증가하면 그 점도가 현저히 감소하는 비뉴턴 점성 거동(non-Newtonian viscous behavior)을 나타낸다. 또한 대부분의 반고형 식품류는 항복응력(yield stress)을 갖는 소성물질(plastic material)로서 전단응력이 항복응력보다 크거나 작은 경우에 있어서 변형양식이 크게 달라진다. 즉 항복응력 이하의 작은 응력 하에서는 탄성적 변형이 발생하나 항복응력 이상의 큰 응력이 추가되면 점성적 유동이 발생한다.

더욱이 반고형 식품류는 측정시간에 따라 그 유동특성이 변화하는 시간 의존성 유체(time-dependent fluid)로서 시간 경과에 따라 내부구조의 파괴가 진행되어 점성이 저하하는 식소트로피(thixotropy) 거동을 나타낸다[1,2]. 따라서 반고형 식품류의 제조·가공과정 중에서 발생하는 유동현상을 정확히 예측하기 위해서는 비뉴턴 점성 및 탄성적 성질뿐만 아니라 항복응력, 소성점도, 시간 의존성 등에 관한 다양한 정보가 파악되어야 한다.

이러한 반고형 식품류의 유변학적 특성에 영향을 미치는 대표적인 인자로는 입자 함유율을 들 수 있으며 유동 거동의 입자함유율 의존성이 이론적·실험적으로 상세히 연구되어 왔다[3-5]. 또한 입자의 형상, 농도, 온도, 공정조건 등과 같은 여러 가지 요인에 의해 유변학적 성질이 복잡하게 변화한다고 보고되고 있다[6-8]. 이처럼 식품류의 복잡한 유변학적 특성을 규명하는 목적은 크게 다음과 같이 두 가지로 구분할 수 있다[9].

첫 번째 목적은 식품의 가열, 냉각, 냉동, 혼합, 교반 등의 조작에 의한 물성의 변화와 식품 제조과정 중 기계장치, 수송, 저장 등이 식품의 유동특성에 어떠한 영향을 미치는가를 평가하여 식품의 제조가공 공정의 조절과 최적화를 위한 정보를 얻기 위함에 있다.

이를 위해서는 정상유동특성의 전단속도 및 시간 의존성을 조사하여 항복응력 및 분산입자의 응집력에 의해 형성된 구조의 파괴와 재형성 과정을 정확히 파악할 필요가 있다. 따라서 식품류의 유동거동을 정량적으로 평가하기 위해 여러 가지 유동모델을 적용하여 항복응력, 소성점도, 점도지수, 유동지수 등의 물질 파라미터를 결정하는 연구가 진행되어 왔다[10-13]. 이외에도 최근에는 고분자 유변학 분야에서 제시된 점탄성 구성방정식(viscoelastic constitutive equation)을 이용하여 식품류의 유동거동을 예측하고자하는 시도도 이루어지고 있다[14,15].

두 번째 목적은 원료나 식품의 유변학적 특성으로부터 관능적 품질을 예측하고 객관적으로 평가하기 위한 기준을 제공하기 위함에 있다. 식품의 기호성과 관련된 품질 요소 중에는 색상, 냄새, 맛 이외에 입안에서의 촉감과 관계되는 조직감(texture)이 있다. 조직감은 식품을 입에 넣

었을 때, 씹었을 때 그리고 삼켰을 때의 느낌이 종합된 감각으로 사박사박하다, 단단하다, 물렁물렁하다, 연하다, 질기다, 미끈거린다 등의 용어로 표현되는 성질을 말한다.

조직감과 같은 품질특성은 그 식품을 구성하고 있는 각 성분의 물리적·구조적 특성에 의하여 나타나는 유변학적 특성을 경험과 감각을 통한 심리적 작용에 의하여 감지된다[16]. 그러므로 식품의 유변학적 특성(주로 정상유동특성 및 동적 점탄성)을 측정하여 이러한 특성과 조직감과의 관계를 설명하기 위한 시도가 진행되어 왔다[17-19].

한편 식품류의 정상유동특성은 비선형 거동을 나타내므로 높은 전단속도 영역에서 시료의 이동(migration), 가장자리 효과(edge effect), 미끄러짐(slippage) 등과 같은 측정상의 문제들이 발생할 수 있어 측정 범위에 큰 제약을 받게 된다. 그러나 동적 점탄성은 선형성이 인정되는 작은 크기의 진폭 범위에서 측정되므로 이러한 문제점들이 정상유동특성 측정시에 비해 상대적으로 적게 발생한다. 그러므로 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계가 파악되면 측정이 비교적 용이한 동적 점탄성으로부터 정상유동특성을 예측할 수 있으며 또한 그 반대의 경우도 가능하므로 이들 양자간의 상관관계는 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

본 연구의 목적은 반고형 식품류의 기본적 유변학적 특성을 파악함에 있다. 이를 위해 점탄성유체 및 반고형 물질 전용의 회전형 레오메트리 시스템을 사용하여 현재 시판중인 세 종류의 반고형 식품(마요네즈, 토마토 케첩, 와사비)의 정상유동특성 및 소진폭 전단 변형하에서의 동적 점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 정상유동특성의 전단속도 의존성 및 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 보고하였다. 그리고 항복응력의 항을 갖는 몇 가지 점소성 유동모델을 사용하여 정상유동특성을 정량적으로 평가하고 이들 모델의 적용성을 비교·검증하였다. 나아가서 수정된 형태의 지수법칙 관계식을 도입하여 정상유동특성(비선형 거동)과 동적 점탄성(선형 거동)간의 상관관계에 대해 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 반고형 식품 시료로는 현재 오투기 식품(주)에서 국내 시판중인 단백질과 지방의 유효 콜로이드 상으로 된 마요네즈와 식물 조직을 분쇄하여 제조한 토마토 케첩 및 와사비를 선정하였다. 시료 구입시 제품의 변형 및 변질 상태에 주의하였으며 5°C의 저온에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

이들 시료는 모두 작은 외력을 가한 후 제거하면 튜브로부터 빠져 나오지 않고 원래의 위치로 되돌아가는 탄성

적 거동을 나타내나 비교적 큰 힘이 부여되면 튜브로부터 흘러나와 원래의 상태로 회복되지 않는 점성적 거동을 한다. 즉 작용하는 외력의 크기에 따라 그 역학적 거동이 탄성적 변형과 점성적 유동을 동시에 나타내는 대표적인 반고형 식품들이라 할 수 있다.

2.2. 측정 시스템

반고형 식품류의 정상유동특성 및 동적 점탄성 측정에는 Rheometrics Inc.(USA)의 점탄성 유체 및 반고형 물질 전용의 레오메트리 시스템인 Fluids Spectrometer(모델명 : RFS II)를 사용하였다. RFS II는 시료에 정상전단변형 또는 진동전단변형을 부여하여 이때 발생하는 전단응력을 토오크 측정치로부터 검출해 냄으로써 정상유동특성 및 동적 점탄성을 평가하는 측정장비(토오크 측정 범위 : 0.002 ~ 100 gf·cm)로서 그 기능 및 특징에 관해서는 별도의 문헌[20]에서 상세히 설명하였다.

측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $R = 25$ mm, 원추각 $\beta = 0.04$ rad의 원추원판형을 사용하였으며, 측정시 원추와 원판과의 간격은 $50 \mu\text{m}$ 로 일정하게 유지하였다.

2.3. 입자크기 측정

레오메트리 시스템 측정부의 원추와 원판과의 간격은 실험에 사용되는 식품류의 입자 크기에 제한을 받는다. 따라서 Calai Production Ltd.(Israel)의 입자분포측정장치(모델명 : CIS-I)를 사용하여 각 시료의 입자크기를 사전에 조사하였다. 그 결과 마요네즈와 와사비의 입자크기는 각각 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 및 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 범위의 분포를 가지며 평균 크기는 $3.78 \mu\text{m}$ 및 $5.62 \mu\text{m}$ 이었다. 토마토 케첩은 $1.5 \mu\text{m}$ 이하의 입자분포를 가지며 평균 입자 크기는 $0.77 \mu\text{m}$ 이었다. 따라서 본 실험에서 설정한 원추와 원판과의 간격은 사용한 반고형 식품 시료에 적합한 크기라는 것을 알 수 있다. 참고로 CIS-I의 입자크기 측정 범위는 $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$ 이다.

2.4. 유변학적 성질 측정

우선 정상유동특성의 전단속도 의존성을 파악하기 위해 시간 t 에 따라 전단속도를 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 100$ 1/s의 범위에서 대수 스케일(logarithmic scale)에 따라 단계적으로 증가시키면서 이에 대한 응력 및 점도를 측정하였다.

또한 일정한 크기의 스트레인 진폭 γ_0 을 유지하면서 시간 t 에 따라 각주파수가 $\omega = \omega(t)$ 로 점차 증가하는 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하여 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 조사하였다. 이때 각주파수는 $\omega = 0.025 \sim 100$ rad/s의 범위에서 대수 스케일에 따라 단계적으로 증가시켰으며, 진동전단변형의 크기는 본 연구에서 사용한 모든 시료의 선형거동이 인정되는 작은 크기의 스트레인 진폭 $\gamma_0 = 0.5\%$ 를 부여하였다.

이상의 실험에서 반고형 식품 시료는 측정 중에 구조의 파괴가 발생하므로 매 측정시마다 새로운 시료를 사용하였다. 또한 시료 충전에 의한 잔류응력이 존재하지 않도록 시료가 안정화되기 위한 충분한 시간을 부여하였다. 측정 온도는 모든 실험조건에서 $T = 20^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며 시료가 온도 평형 상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정상유동특성

Fig. 1~Fig. 3은 각각 마요네즈, 토마토 케첩 및 와사비의 유동곡선(전단응력 σ 와 전단속도 $\dot{\gamma}$ 의 관계) 및 점도곡선(정상류점도 η 와 전단속도 $\dot{\gamma}$ 의 관계)을 나타낸 것이다. 낮은 전단속도 영역에서 전단속도가 감소할수록 전단응력이 일정치에 도달하는 결과로부터 세 종류의 식품 모두 상당한 크기의 항복응력을 갖는 점소성 물질임을 알 수 있다. 이러한 특성은 와사비의 경우(Fig. 3) 가장 명확히 나타나며

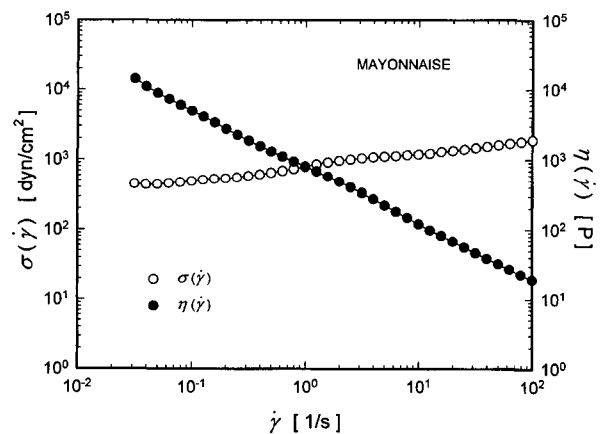


Fig. 1. Shear stress and steady flow viscosity vs. shear rate for mayonnaise.

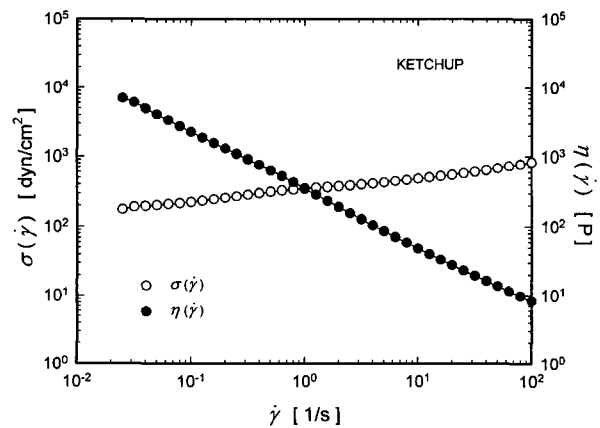


Fig. 2. Shear stress and steady flow viscosity vs. shear rate for ketchup.

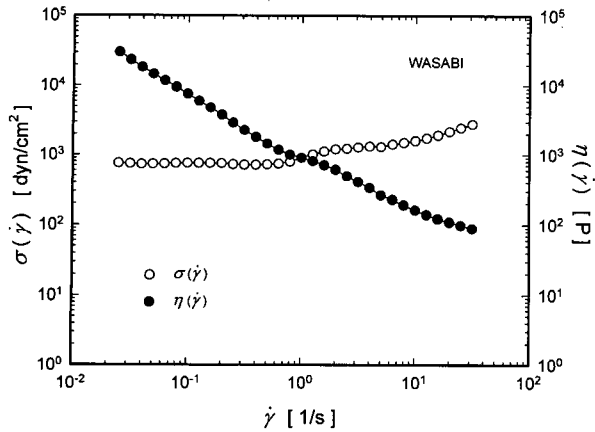


Fig. 3. Shear stress and steady flow viscosity vs. shear rate for wasabi.

전단속도가 $\dot{\gamma} = 0.6 \text{ 1/s}$ 정도까지는 전단응력이 $\sigma = 700 \text{ dyn/cm}^2$ 정도로 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 또한 전단응력의 전단속도 의존성도 고분자 액체의 경우와는 달리 그다지 크게 나타나지 않는다. 점도곡선의 특성을 살펴보면 낮은 전단속도 범위에서 뉴튼거동은 보이지 않으며 전단속도가 증가할수록 정상류점도가 급격히 감소하는 shear-thinning 거동을 나타내고 있다.

전단속도에 따른 이러한 유동특성은 식품 내부구조의 변화로 설명될 수 있다. 본 연구에서 사용한 반고형 식품 시료들은 연속상내에 콜로이드 입자들이 분산되어 있는 대표적인 분산계 물질로서 분산입자들의 물리적인 결합에 의해 고형의 겔(gel)과 유사한 구조를 형성하고 있다. 이러한 구조는 3차원적 망상구조(three-dimensional network structure)로서 이 구조가 파괴되면 외부로부터의 자극에 대한 내부 저항력이 약화되어 유동이 발생하게 된다. 한편 반고형 식품류의 망상구조에 의해 형성된 응집력으로 인하여 낮은 전단속도 또는 낮은 전단응력 하에서는 탄성적 성질이 우세하게 작용하므로 유동이 발생하지 않으며 항복응력을 갖게 된다. 그러나 항복응력 이상의 큰 응력이 작용하게 되면 이러한 망상구조는 부분적으로 파괴가 진행되

며 결과적으로 전단속도가 증가할수록 유동에 대한 저항력이 저하되어 정상류점도는 급격히 감소하게 된다.

3.2. 각종 유동모델의 적용성

1985년 Barnes와 Walters[21]는 물질의 초기 유동상태를 파악할 수 있는 충분히 긴 측정시간이 주어진다면(전단속도가 매우 작은 경우) 항복응력은 존재하지 않는다는 의견을 제시하였다. 그후 분산계에 대한 이러한 항복응력의 실재성은 학술적인 관점에서 현재까지 많은 논란의 대상이 되고 있다[22-27]. 그러나 분산계의 모든 가공 공정에서 주어지는 시간은 Barnes와 Walters가 측정한 시간 범위보다는 훨씬 짧기 때문에 공정제어나 유동거동 예측에 있어서 항복응력은 공학적인 측면에서 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 항복응력보다 낮은 전단응력하에서는 물질의 유동이 발생하지 않으며 항복응력 이상의 전단응력이 시료에 부여되어야 비로소 유동이 개시되기 때문이다.

일반적으로 항복응력을 실험적으로 직접 측정하기에는 여러 가지 어려움이 뒤따른다. 따라서 본 연구에서는 측정된 실험데이터에 몇 가지 점소성 유동모델을 적용시켜 반고형 식품류의 항복응력 및 유동특성을 정량적으로 평가하였다. 그리고 그 결과로부터 각 모델의 적용성을 비교·검증하였다.

항복응력의 항을 갖는 점소성 유동모델의 일반적인 형태는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\sigma^{n_1} = \sigma_y^{n_1} + k \dot{\gamma}^{n_2} \tag{1}$$

여기서 n_1 및 n_2 에 따라 각 유동모델이 결정된다.

Table 1은 본 연구에서 사용한 유동모델 및 그 특징을 정리한 것이다. 여기서 σ_y 는 항복응력을 나타내며, k 는 점조도지수(consistency index)로서 전단속도 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 일때의 점도[무한점도(infinite viscosity)] η_∞ 와 관계가 있다. 또한 n 은 유동지수(flow behavior index)로서 shear-thinning 특성의 정도를 결정하는 물질 파라미터이다. 참고로 본 연구에서 사용한 유동모델들이 shear-thinning 거동을 기술하기 위해서는 Table 1에 정리된 바와 같이 (1)식에서의 n_1 및 n_2

Table 1. Flow models used in this study and their characteristics

Flow model	Equation	n_1	n_2	η_∞	Shear-thinning condition
Bingham[28]	$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}$	1	1	k	-
Casson[29]	$\sigma^{1/2} = \sigma_y^{1/2} + k\dot{\gamma}^{1/2}$	0.5	0.5	k^2	-
Herschel-Bulkley[30]	$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n$	1	n	0 k, if n=1	$0 < n \leq 1$
Mizrahi-Berk[31]	$\sigma^{1/2} = \sigma_y^{1/2} + k\dot{\gamma}^n$	0.5	n	0 k^2 , if n=0.5	$0 < n \leq 0.5$
Vocadlo[32]	$\sigma = (\sigma_y^{1/n} + k\dot{\gamma})^n$	1/n	1	0 k, if n=1	$0 < n \leq 1$
Heinz-Casson[33]	$\sigma^n = \sigma_y^n + k\dot{\gamma}^n$	n	n	$k^{1/n}$	$0 < n$

가 $n_1 \geq n_2$ 의 조건을 만족하며 항상 양수(positive value)이어야 한다. 본 연구에서는 각 모델의 물질 파라미터 값들을 결정하기 위하여 Bingham 모델과 Casson 모델은 선형 회귀분석법을 사용하였으며, 나머지 모델들은 Levenberg-Marquardt 방법에 의한 비선형 회귀분석법을 이용하였다.

한편 Ofoli 등[13]은 (1)식과 같은 일반적 형태의 모델을 사용하여 반고형 식품류의 유동특성을 평가하였다. 그들은 이러한 관계식을 이용함으로써 복잡한 유동특성을 나타내는 식품류의 거동을 이전에 제시되었던 다른 모델들에 비해 보다 잘 설명할 수 있으며, 광범위한 전단속도 영역에서 측정치와 잘 일치한다고 보고하였다. 그러나 본 연구를 통하여 Ofoli 등이 제시한 모델의 물질 파라미터 값들은 비선형 회귀시에 주어지는 각 파라미터의 초기치에 따라 큰 영향을 받는다는 사실을 알았다. 즉 실험데이터와 회귀 결과간의 편차를 나타내는 결정계수(determination coefficient)가 서로 유사한 값을 갖더라도 초기치에 따라 물질 파라미터의 값은 큰 차이가 나며, 특히 항복응력의 경우 이러한 경향이 두드러지게 나타남이 밝혀졌다. 따라서 Ofoli 등이 제시한 모델은 반고형 물질의 유동특성을 정량적으로 평가하기에는 문제점이 있다고 판단되어 본 논문에서는 적용 대상에서 제외하였다.

Table 2는 본 연구에서 사용한 각종 유동 모델들의 적용성을 비교·평가하기 위하여 각 모델의 물질 파라미터 값 및 결정계수 r^2 을 수록한 결과이다. 모든 모델에 있어서 항복응력은 와사비가 가장 크며 토마토 케첩이 가장 작은 값을 갖는다. 또한 각 시료의 shear-thinning 특성은 n 값으로부터 판단할 수 있으며, 이 값이 Table 1의 shear-

thinning 조건 범위내에서 0에 접근할수록 증가하게 된다. Table 2의 결과로부터 모든 시료는 shear-thinning 거동을 나타냄을 알 수 있으며, 마요네즈와 토마토 케첩이 와사비에 비해 더욱 현저한 shear-thinning 특성을 보인다. 따라서 항복응력 이후의 유동거동이 Newton의 점성 법칙을 따르는 Bingham 모델은 가장 작은 결정계수 값을 갖게 되며 다른 모델들에 비해 그 적용성이 낮게 나타난다.

이와는 달리 Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk 및 Heinz-Casson 모델은 모두 결정계수의 값이 0.99 이상으로서 그 적용성이 우수함을 알 수 있다. 이들 중에서도 Herschel-Bulkley 모델 → Mizrahi-Berk 모델 → Heinz-Casson 모델 순으로 결정계수의 값이 점차로 증가하며 항복응력은 감소하는 경향을 나타낸다.

한편 실험 데이터를 유동모델에 회귀시킨 결과를 비교해 보면 서로 다른 유동모델에 있어서 유사한 결정계수의 값을 갖더라도 그 적용성에는 다소 차이가 나타날 수 있다. Fig. 4는 이러한 사실을 확인해보기 위해 토마토 케첩의 전단응력 σ -전단속도 $\dot{\gamma}$ 데이터에 각종 유동모델을 적용한 결과를 비교·도시한 것이다. Casson 모델은 측정된 전단속도의 전범위에서 실험 데이터와 큰 편차를 보이며 항복응력도 상당히 높게 나타나고 있다. 또한 Vocadlo 모델은 결정계수의 값이 0.98 정도로 높은 값을 갖지만 낮은 전단속도 범위에서의 유동거동은 잘 기술하지 못하며 항복응력도 높게 나타남을 알 수 있다. 이와는 달리 Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk 및 Heinz-Casson 모델은 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험 데이터와 잘 일치하는 경향을 보이며, 각 모델 사이에는 편차가 거의 나타나지 않고 서로 유사한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 본 논문에서는 그 결과를 제시하지 않았지만 마요네즈와 와사비의 경우에 있어서도 동일하게 나타나고 있다.

따라서 위의 세가지 모델들은 반고형 식품류의 유동특성을 정량적으로 평가하기 위한 유용한 관계식이라고 인

Table 2. Calculated flow model parameters for three kinds of semi-solid food materials

Flow model	Sample	σ_y	k	n	r^2
Bingham	Mayonnaise	758	15.160	-	0.7109
	Ketchup	316	6.563	-	0.7847
	Wasabi	825	68.190	-	0.9415
Casson	Mayonnaise	637	2.120	-	0.8696
	Ketchup	267	1.387	-	0.9210
	Wasabi	659	4.763	-	0.9823
Herschel-Bulkley	Mayonnaise	307	440.0	0.292	0.9917
	Ketchup	113	213.7	0.254	0.9932
	Wasabi	677	241.7	0.617	0.9819
Mizrahi-Berk	Mayonnaise	227	12.290	0.189	0.9928
	Ketchup	86	8.795	0.168	0.9939
	Wasabi	650	4.972	0.488	0.9824
Vocadlo	Mayonnaise	494	2.3×10^{11}	0.247	0.9593
	Ketchup	217	6.7×10^{10}	0.227	0.9801
	Wasabi	720	4.2×10^{10}	0.420	0.9797
Heinz-Casson	Mayonnaise	130	0.344	0.106	0.9936
	Ketchup	54	0.286	0.098	0.9945
	Wasabi	648	4.336	0.483	0.9824

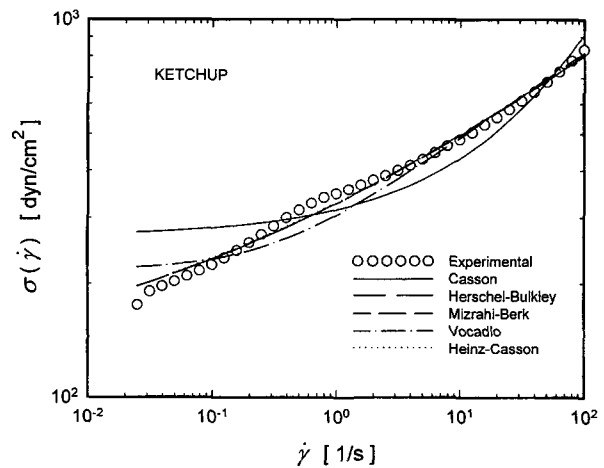


Fig. 4. Applicability of flow models to ketchup.

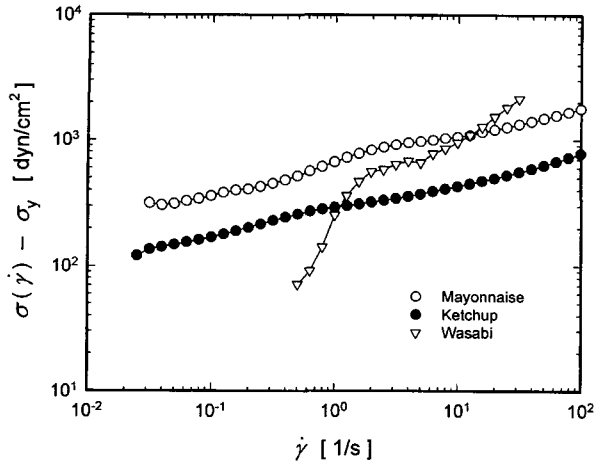


Fig. 5. Shear stress minus yield stress vs. shear rate for three kinds of semi-solid food materials.

정할 수 있다. 특히 Table 2에서 제시한 결정계수의 값을 고려한다면 유동모델들의 적용성은 Herschel-Bulkley 모델 → Mizrahi-Berk 모델 → Heinz-Casson 모델 순으로 Heinz-Casson 모델의 적용성이 가장 우수하다고 할 수 있다. 또한 Heinz-Casson 모델은 다른 모델들과는 달리 무한점도를 예측할 수 있는 장점이 있기 때문에(Table 1 참조) 이하에서는 각 시료의 항복응력을 Heinz-Casson 모델로부터 구해진 파라미터 값으로 결정하였다.

Fig. 5는 세 종류의 반고형 식품의 전단응력 σ 와 Heinz-Casson 모델로부터 구한 항복응력 σ_y 의 차이를 전단속도 $\dot{\gamma}$ 에 대해 나타낸 것이다. 모든 시료에 있어서 낮은 전단속도 범위에서는 shear-thinning 특성이 비교적 작게 나타나지만, 어느 임계 전단속도 이상의 영역에서는 전단속도가 증가할수록 shear-thinning 특성이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 임계 전단속도를 경계로 shear-thinning 특성이 변화하는 것은 낮은 전단속도에 비해 높은 전단속도 범위에서 분산입자 응집체의 구조파괴가 더욱 활발하게 진행되기 때문이다. 이러한 경향은 De Kee 등[11]과 Dervisoglu와 Kokini[12]의 연구결과와도 일치하며, 구조파괴의 정도가 변화하는 임계 전단속도는 마요네즈와 와사비의 경우 $\dot{\gamma}=2$ 1/s, 토마토 케첩의 경우 $\dot{\gamma}=0.8$ 1/s 정도에서 나타나고 있다.

3.3. 동적 점탄성

Fig. 6~Fig. 8은 각각 마요네즈, 토마토 케첩 및 와사비에 대해 선형성을 인정할 수 있는 작은 크기의 스트레인 진폭 $\gamma_0=0.5\%$ 를 부여하였을 때 각주파수 ω 에 따른 저장탄성률 $G'(\omega)$ 과 손실탄성률 $G''(\omega)$ 의 변화를 나타낸 것이다. 세 종류의 식품 모두 각주파수가 증가할수록 저장탄성률 및 손실탄성률은 점차로 증가하고 있지만 고분자 액체의 경우와는 달리 양자의 각주파수 의존성은 그다지 크게 나타나지 않는다. 또한 측정된 전 각주파수 범위에서

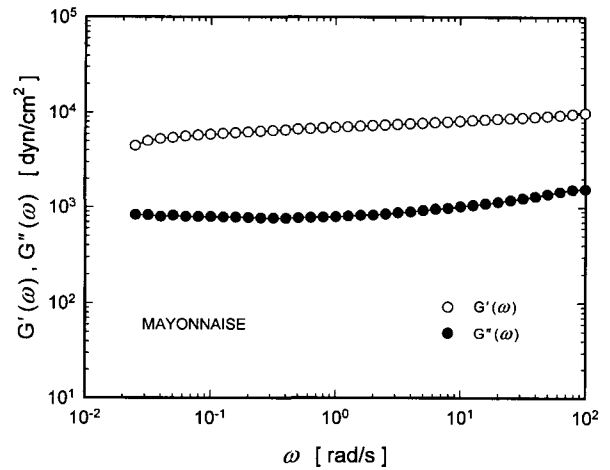


Fig. 6. Storage and loss moduli vs. angular frequency for mayonnaise.

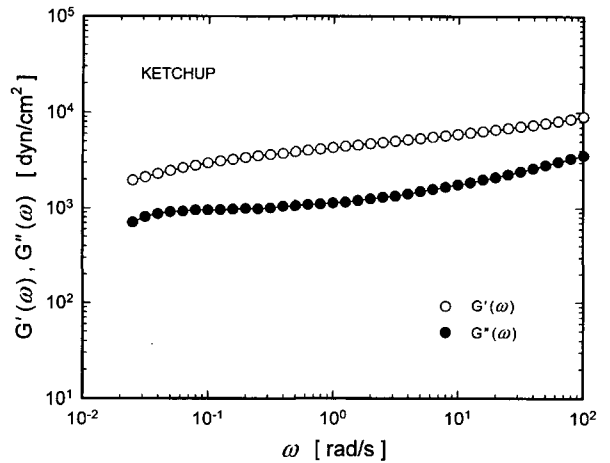


Fig. 7. Storage and loss moduli vs. angular frequency for ketchup

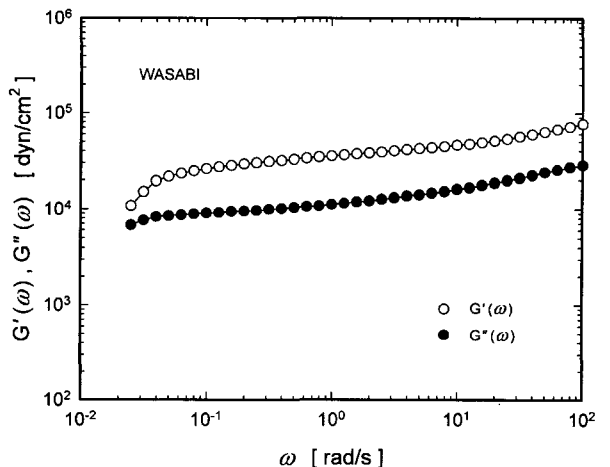


Fig. 8. Storage and loss moduli vs. angular frequency for wasabi

저장탄성률이 손실탄성률보다 항상 큰 값을 갖는다. 저장탄성률은 외부로부터 부여된 에너지가 물질 내부에

저장되는 정도에 비례하며, 손실탄성률은 열로 소산(dissipation)되는 정도에 비례하므로 저장탄성률은 탄성적 성질, 손실탄성률은 점성적 성질을 각각 나타낸다. 따라서 본 연구에서 사용한 세 종류의 반고형 식품은 모두 측정된 전 각주파수 범위에서 점성적 성질에 비해 탄성적 성질이 보다 우세함을 알 수 있다.

완전한 겔은 각주파수에 대한 저장탄성률 및 손실탄성률의 기울기가 0이며 저장탄성률이 손실탄성률에 비해 항상 큰 값을 갖는다. 또한 광범위한 각주파수 및 전단속도 영역에서 복소점도가 정상류점도에 비해 항상 높은 값을 갖는다[34]. 따라서 Fig. 6~Fig. 8의 결과로부터 본 연구에서 사용한 반고형 식품류는 겔과 유사한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 3.1 절에서 설명한 바와 같이 시료내에 분산되어 있는 콜로이드 입자들이 물리적으로 결합하여 겔과 유사한 구조를 형성하고 있기 때문이며, 이러한 특성은 다른 여러 종류의 반고형 식품류에서도 관찰할 수 있다[35,36].

3.4. 정상유동특성과 동적 점탄성의 상관관계

고분자 액체의 경우 비선형 거동을 나타내는 정상유동특성과 선형 거동을 나타내는 동적 점탄성간에 상관성이 존재한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이에 관한 최초의 연구로서 DeWitt[37]는 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적점도 $\eta^*(\omega)$ 간의 상관성을 이론적으로 유도하여 다음과 같은 관계식을 제시하였다. 이는 전단속도 $\dot{\gamma}$ 와 각주파수 ω 의 등가성을 인정할 때 동적점도는 정상류점도와 일치함을 의미한다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (2)$$

그러나 그 후의 연구에 의해 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 DeWitt의 관계식이 잘 적용되나, 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 정상류점도와 동적점도는 서로 편차를 나타내며 정상류점도가 동적점도보다 큰 값을 갖게 됨이 밝혀졌다[38,39].

한편 Cox와 Merz[40]는 폴리스티렌 용융물에 대한 실험결과를 바탕으로 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 복소점도의 절대치 $|\eta^*(\omega)|$ 간의 등가관계를 나타내는 다음과 같은 경험식을 제시하였다. 이는 전단속도 $\dot{\gamma}$ 와 각주파수 ω 의 등가성을 인정할 때 정상류점도는 복소점도의 절대치와 일치함을 의미한다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (3)$$

이후 Cox-Merz의 경험식은 여러 연구자들[41,42]에 의해 그 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz 법칙으로 발전하였다.

그러나 이러한 DeWitt의 이론식 및 Cox-Merz의 경험식은 고분자 액체의 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관

관계를 기술하기 위해 제시된 관계식들이므로 반고형 식품류와 같은 분산계의 경우에는 그 적용성이 성립하지 않는다[34,35]. 따라서 본 논문에서는 수정된 형태의 지수법칙 관계식을 도입하여 반고형 식품류에 대한 정상유동특성(비선형 거동)과 동적 점탄성(선형 거동)간의 상관관계를 검토해 보기로 한다.

Fig. 9~Fig. 11은 각각 마요네즈, 토마토 케찹 및 와사비에 대한 정상류점도의 전단속도 의존성 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적점도, 복소점도의 각주파수 의존성 $\eta'(\omega), |\eta^*(\omega)|$ 을 비교하여 나타낸 것이다. 세 종류의 식품 모두 복소점도의 절대치가 정상류점도 및 동적점도에 비해 높게 나타난다. 특히 토마토 케찹과 와사비의 경우에는 정상류점도가 전 측정범위에서 가장 낮은 값을 갖는다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 정상유동특성 측정시에는 전단속도가 증가함에 따라 식품 내부에 형성되어 있는 망상구조의 파괴가 진행되는 반면, 동적 점탄성 측정은 선형성이 인정되는 작은 크

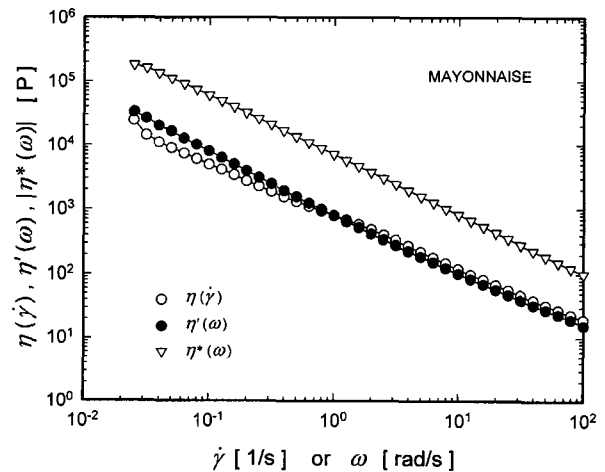


Fig. 9. Comparison of steady flow viscosity with dynamic and complex viscosities for mayonnaise.

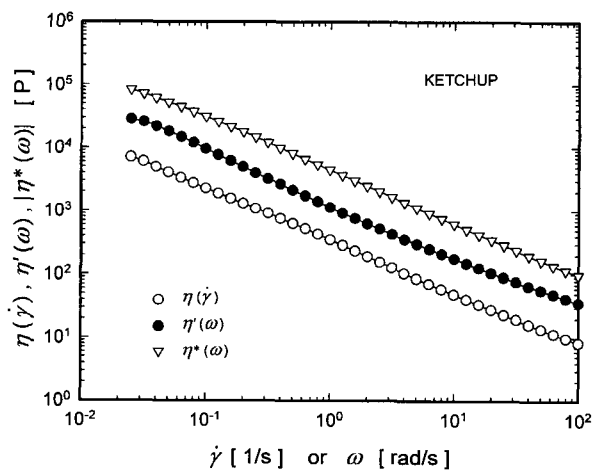


Fig. 10. Comparison of steady flow viscosity with dynamic and complex viscosities for ketchup.

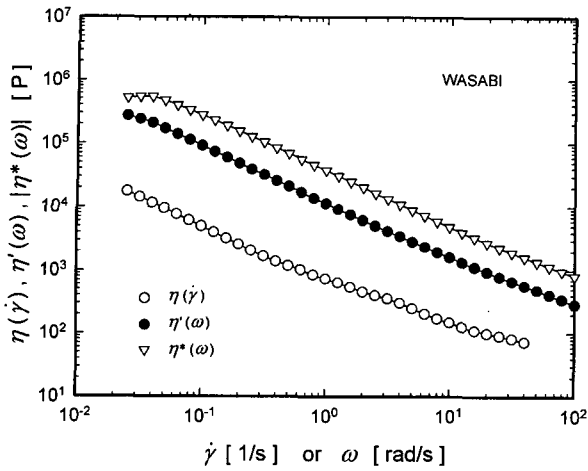


Fig. 11. Comparison of steady flow viscosity with dynamic and complex viscosities for wasabi.

기의 진폭하에서 이루어지므로 평형상태를 유지하고 있어 구조의 파괴가 발생하지 않기 때문이다.

또한 Fig. 9~Fig. 11에서 보는 바와 같이 모든 시료의 정상류점도, 동적점도 및 복소점도는 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 직선적으로 급격히 감소하는 거동을 나타내고 있다. 따라서 이들의 유동거동은 다음과 같은 power-law 형태를 갖는 관계식을 사용하여 기술할 수 있다.

◦ 정상류점도 : $\eta(\dot{\gamma}) = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ (4)

◦ 동적점도 : $\eta'(\omega) = k' \cdot \omega^{n'-1}$ (5)

◦ 복소점도 : $|\eta^*(\omega)| = k^* \cdot \omega^{n^*-1}$ (6)

여기서 k, k', k*는 점조도지수이며 n, n', n*는 유동지수이다.

Table 3은 각 시료에 대한 power-law 파라미터 및 결정계수의 값을 계산한 결과를 수록한 것이다. 점조도지수는 물질이 유동하기 어려운 정도를 나타내는 파라미터이므로 와사비가 마요네즈 및 토마토 케첩에 비해 유동성이 가장 낮음을 알 수 있다. 또한 유동지수는 전단속도 또는 각주파수에 따른 정상류점도, 동적점도 및 복소점도의 shear-thinning 특성의 정도를 표현하는 파라미터로서 n, n', n* → 0일수록 현저한 shear-thinning 거동을 나타내며 n, n', n* → 1일수록 Newton 점성거동으로 이행됨을 의미한다. 따라서 와사비가 마요네즈 및 토마토 케첩에 비해 정상류점

Table 3. Calculated power-law parameters for three kinds of semi-solid food materials

Sample	$\eta(\dot{\gamma})$			$\eta'(\omega)$			$ \eta^*(\omega) $		
	k ($P \cdot s^{n-1}$)	n (-)	r ²	k' ($P \cdot s^{n'-1}$)	n' (-)	r ²	k* ($P \cdot s^{n^*-1}$)	n* (-)	r ²
Mayonnaise	779	0.190	0.9995	895	0.075	0.9978	6953	0.076	0.9998
Ketchup	339	0.173	0.9997	1281	0.167	0.9968	4355	0.164	0.9996
Wasabi	847	0.250	0.9923	12058	0.151	0.9987	35891	0.160	0.9976

도의 shear-thinning 특성이 상대적으로 낮음을 알 수 있으며 이는 3.2절에서 각종 유동모델로부터 평가한 경향과 일치한다. 그러나 각 시료에 있어서 동적점도 및 복소점도의 shear-thinning 특성은 서로 유사하게 나타나고 있다. 그리고 모든 경우에 대해서 결정계수의 값은 r² > 0.99로 측정된 전단속도 또는 각주파수의 전 영역에서 power-law 모델은 정상류점도, 동적점도 및 복소점도의 거동을 기술함에 있어서 우수한 적용성을 나타내고 있다.

한편 Table 3에서 확인된 바와 같이 반고형 식품류의 정상류점도, 동적점도 및 복소점도는 모두 power-law 모델의 거동을 잘 만족하기 때문에 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계는 다음과 같은 수정된 형태의 지수법칙 관계식으로 기술할 수 있다[43,44].

$\eta^*(\omega) = C \cdot \eta(\dot{\gamma})^\alpha$ at $\dot{\gamma} = \omega$ (7)

$\eta'(\omega) = C' \cdot \eta(\dot{\gamma})^{\alpha'}$ at $\dot{\gamma} = \omega$ (8)

여기서 C, C', α 및 α'는 물질상수이다.

Table 4 및 Table 5는 각각 정상유동특성과 동적 점탄성 데이터를 (7)식과 (8)식으로 선형회귀시켜 계산한 결과를 나타낸 것이다. 모든 경우에 있어서 결정계수의 값은 r² > 0.99로 반고형 식품류에 대한 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계를 설명하기 위한 위의 두 관계식은 대단히 우수한 유용성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히

Table 4. Empirical correlation constants between steady flow viscosity and complex viscosity

Sample	C ($P^{1-\alpha}$)	α (-)	r ²
Mayonnaise	3.766	1.127	0.9972
Ketchup	11.965	1.012	0.9996
Wasabi	29.891	1.016	0.9901

Table 5. Empirical correlation constants between steady flow viscosity and dynamic viscosity

Sample	C' ($P^{1-\alpha'}$)	α' (-)	r ²
Mayonnaise	0.476	1.130	0.9970
Ketchup	3.601	1.008	0.9975
Wasabi	8.031	1.046	0.9940

토마토 케찹과 와사비의 경우 $\alpha \approx 1$ 및 $\alpha' \approx 1$ 이므로 정상류점도를 C 및 C' 만큼 수치 이동시킴으로서 정상류 점도는 동적점도 및 복소점도와 거의 완벽하게 일치하게 되며, 이 경우 C 및 C' 는 이동인자(shift factor)로 취급할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II)를 사용하여 세 종류의 상용 반고형 식품(마요네즈, 토마토 케찹, 와사비)의 정상유동특성 및 소진폭 전단변형에서의 동적 점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 이들 측정결과로부터 정상유동특성의 전단속도 의존성 및 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 보고하였다. 그리고 항복응력의 항을 갖는 몇 가지 점소성 유동모델을 사용하여 정상유동특성을 정량적으로 평가하고 이들 모델의 적용성을 비교·검증하였다. 나아가서 수정된 형태의 지수법칙 관계식을 도입하여 정상유동특성(비선형 거동)과 동적 점탄성(선형 거동)간의 상관관계에 대해 검토하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 반고형 식품류는 상당한 크기의 항복응력을 갖는 점소성 물질로서 전단속도가 증가할수록 정상류점도가 급격히 감소하는 shear-thinning 거동을 나타낸다.
2. Herschel-Bulkley 모델, Mizrahi-Berk 모델 및 Heinz-Casson 모델은 반고형 식품류의 정상유동거동을 잘 기술할 수 있다. 이들 중에서도 Heinz-Casson 모델이 가장 우수한 적용성을 갖는다.
3. 반고형 식품류는 임계 전단속도를 경계로 shear-thinning 특성이 변화한다. 즉 낮은 전단속도에 비해 높은 전단속도 영역에서 분산입자 응집체의 구조파괴가 더욱 활발하게 진행되어 보다 현저한 shear-thinning 특성을 나타낸다.
4. 저장탄성을 및 손실탄성률은 양자 모두 각주파수가 증가할수록 점차로 증가하나 각주파수 의존성은 그다지 크지 않다. 또한 광범위한 각주파수 영역에서 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 보다 우세하게 나타난다.
5. 정상류점도, 동적점도 및 복소점도는 모두 power-law 모델의 거동을 잘 만족한다. 또한 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계는 수정된 형태의 지수법칙 관계식에 의해 잘 기술될 수 있다.

감사의 글

본 논문은 일주학술문화재단의 1995년도 교수연구비지원사업과제 수행을 통해 얻어진 결과를 정리한 것으로서 연구비를 지원해 주신 동 재단에 감사의 뜻을 전하는 바

입니다.

기 호

C, C'	: multiplicative constants
$G'(\omega)$: storage modulus
$G''(\omega)$: loss modulus
k	: consistency index for steady flow viscosity
k'	: consistency index for dynamic viscosity
k^*	: consistency index for complex viscosity
n	: flow behavior index for steady flow viscosity
n'	: flow behavior index for dynamic viscosity
n^*	: flow behavior index for complex viscosity
n_1, n_2	: power indices in generalized viscoplastic flow model
r^2	: determination coefficient
t	: time

그리스 문자

α, α'	: power law exponents
$\dot{\gamma}$: shear rate
γ_0	: strain amplitude
$\eta(\dot{\gamma})$: steady shear flow viscosity
$\eta'(\omega)$: dynamic viscosity
$\eta^*(\omega)$: complex viscosity
η_∞	: infinite viscosity
$\sigma(\dot{\gamma})$: shear stress
σ_y	: yield stress
ω	: angular frequency

참고문헌

1. C. F. Shoemaker and P. I. Figoni, *Food Technol.*, **49**, 110 (1984).
2. M. D. C. Paredes, M. A. Rao, and M. C. Bourne, *J. Texture Stud.*, **19**, 247 (1988).
3. T. Tanglertpaibul and M. A. Rao, *J. Food Sci.*, **52**, 141 (1987).
4. C. Aguilar, S. S. H. Rizvi, J. F. Ramirez, and A. Inda, *J. Texture Stud.*, **22**, 59, 85 (1991).
5. A. Shukla and S. S. H. Rizvi, *J. Food Sci.*, **60**, 902 (1995).
6. M. A. Rao, H. J. Cooley, J. N. Nogueira, and M. R. McLellan, *J. Food Sci.*, **51**, 176 (1986).
7. U. Rani and G. S. Bains, *J. Texture Stud.*, **18**, 125 (1987).
8. N. Phan-Thien and M. Safari-Ardi, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **74**, 137 (1998).
9. C. H. Lee, *Korean J. Rheol.*, **12**, 1 (1990).
10. M.A. Rao, H. J. Cooley, *J. Food Process Eng.*, **6**, 159 (1983).
11. D. De Kee, R. K. Code, and G. Turcotte, *J. Rheol.*, **27**, 581 (1983).
12. M. Dervisoglu and J. L. Kokini, *J. Food Sci.*, **51**, 541 (1986).
13. R. Y. Ofoli, R. G. Morgan, and J. F. Steffe, *J. Texture Stud.*, **18**,

- 213 (1987).
14. S. J. Dus and J. L. Kokini, *J. Rheol.*, **34**, 1069 (1990).
 15. N. Phan-Thien, M. Safari-Ardi, and A. Morales-Patino, *Rheol. Acta*, **36**, 38 (1997).
 16. A. S. Szczesniak, *J. Food Sci.*, **28**, 410 (1963).
 17. R. Shama and P. Sherman, *J. Texture Stud.*, **4**, 11 (1978).
 18. J. L. Kokini and A. M. Dickie, *J. Texture Stud.*, **12**, 539 (1981).
 19. A. M. Dickie and J. L. Kokini, *J. Food Sci.*, **48**, 57 (1983).
 20. K. W. Song, G. S. Chang, C. B. Kim, J. O. Lee, and J. S. Paik, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 1083 (1996).
 21. M. A. Barnes and K. Walters, *Rheol. Acta*, **24**, 323 (1985).
 22. J. P. Hartnett and R. Y. Z. Hu, *J. Rheol.*, **33**, 671 (1989).
 23. G. Astarita, *J. Rheol.*, **34**, 275 (1990).
 24. I. D. Evans, *J. Rheol.*, **36**, 1313 (1992).
 25. G. Astarita, *J. Rheol.*, **36**, 1317 (1992).
 26. J. Schurz, *J. Rheol.*, **36**, 1319 (1992).
 27. A. Giboreau, G. Cuvelier, and B. Launay, *J. Texture Stud.*, **25**, 119 (1994).
 28. E. C. Bingham, "Fluidity and Plasticity", McGraw-Hill, New York, 1922.
 29. N. Casson, "Rheology of Disperse Systems", ed., by C. C. Mill, Pergamon Press, London, 1959, p. 84.
 30. W. H. Herschel and R. Bulkley, *Proc. ASTM*, **26**, 621 (1926).
 31. S. Mizrahi and Z. Berk, *J. Texture Stud.*, **1**, 342 (1970); **3**, 69 (1972).
 32. J. J. Vocadlo and M. E. Charles, *Can. J. Chem. Eng.*, **49**, 576 (1971); **51**, 116 (1973).
 33. W. Heinz, *Materialprüfung*, **1**, 311 (1959).
 34. M. A. Rao and H. J. Cooley, *J. Texture Stud.*, **23**, 415 (1992).
 35. J. Munoz and P. Sherman, *J. Texture Stud.*, **21**, 411 (1990).
 36. A. F. Guerrero and H. R. Ball, Jr., *J. Texture Stud.*, **25**, 363 (1994).
 37. T. W. DeWitt, *J. Appl. Phys.*, **26**, 889 (1955).
 38. H. Markovitz and R. B. Williamson, *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 25 (1957).
 39. J. L. S. Wales and J. L. den Otter, *Rheol. Acta*, **9**, 115 (1970).
 40. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
 41. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
 42. M. Ortiz, D. De Kee, and P. J. Carreau, *J. Rheol.*, **38**, 519 (1994).
 43. K. L. Bistany and J. L. Kokini, *J. Texture Stud.*, **14**, 113 (1983).
 44. K. L. Bistany and J. L. Kokini, *J. Rheol.*, **27**, 605 (1983).