

## 겨자 페이스트의 시간의존 유동특성

이정진 · 이지수 · 유병승\*

동국대학교 식품공학과

## Time-dependent Flow Properties of Mustard Paste

Jeong-Jin Lee, Ji-Soo Lee and Byoungseung Yoo\*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

Time-dependent flow properties of mustard pastes were measured at various total solid contents (TS, 18~30%) and shear rates ( $15\sim 25\text{ s}^{-1}$ ) using a Haake concentric cylindrical viscometer. Experimental data of the stress decay with time of shearing were fitted to three mathematical models proposed by Weltman, Fighi and Shoemaker, and Hahn. Time-dependent flow behaviour of mustard paste increased with increase in TS, but was found to vary in the range of shear rate investigated. Time-dependent model of Weltman was found to be most applicable (average  $R^2 = 0.96$ ) for mustard paste. Shear stresses for structure breakdown increased with increase in TS, while the structure breakdown rate decreased.

**Key words:** mustard paste, viscosity, flow property, time-dependence, Weltman model

### 서 론

대부분의 식품들은 힘을 가하면 점도가 낮아지고 그대로 방치하면 점도가 올라가는 thixotropy 성질을 보여준다<sup>(1)</sup>. Thixotropic 현상에서 나타나는 식품의 구조파괴 현상은 분산식품에서 주로 나타난다. 분산식품들은 액체 매개체에 고체가 분산(suspension)되어 있거나 하나의 액체에 다른 액체가 분산(emulsion)되어 있는 형태를 가지고 있으며, 일정한 전단속도(shear rate)에서 시간에 따라 그 구조변화가 계속 진행되기 때문에 이들 식품의 시간의존 유동특성(time-dependent flow property) 측정은 구조와 유동특성과의 관계를 이해하는데 매우 중요하다<sup>(2,3)</sup>. 따라서 일정한 전단속도에서 시간에 따라 전단응력(shear stress)의 변화는 분산식품의 구조적 변화를 파악하는 수단으로 사용될 수 있다. 구조적 파괴정도를 예측하는 고전적인 접근법은 hysteresis loop의 측정이다. 시료의 응력은 전단속도를 증가시킨 후 감소시키면서 측정되며 이로 인해 hysteresis loop가 얻어진다. 시료의 구조파괴정도를 의미하는 hysteresis loop의 폐곡선 면적은 전단속도의 변화속도와 최대 전단속도에 따라 달라질 수 있다. 이와 마찬가지로 일정 전단속도에서 시간에 따라 감소되는 전단

응력 또는 점도 변화에 대한 데이터 또한 시료의 구조파괴정도를 측정하는 유용한 방법으로 이용되어 왔다<sup>(4)</sup>.

현재까지 분산식품의 시간의존 유동특성에 대한 연구는 그동안 일부 분산식품들<sup>(5-9)</sup>에 한정되어 시간의존 유동변화가 연구되어 왔으나 여러 측정조건에서 얻어진 시간의존 특성 데이터로부터 다양한 모델식을 적용하여 분산식품들의 시간의존 유동특성을 규명한 경우는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 겨자 페이스트의 시간의존 유동특성을 여러 농도와 전단속도에서 측정하였으며, 이들 데이터는 세가지 모델식(Fighi 및 Shoemaker 모델, Weltman 모델, Hahn 모델)에 적용하여 정량적으로 평가하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 실험의 재료로는 오뚜기제유(주)에서 제조된 캐나다산 겨자 분말(수분 5.5%, 단백질 32.8%, 지방 18.4%, 회분 5.4%, 탄수화물 37.9%)을 사용하였다.

#### 겨자 페이스트의 제조

본 실험에 사용되는 액상 겨자 페이스트는 현재 시판되는 겨자 소스의 농도(총 고형분 함량: 21.5%)와 시간의존 유동특성이 나타나는 농도범위를 기준으로 하여 농도(18, 21, 24, 27, 30%)를 달리하여 제조되었다. 겨자 페이스트는 일정농도의 균일한 페이스트를 제조하기 위해 겨자 분말에 일정 양의 증류수가 첨가되고 유리막대로 약 5분간 저으면서 잘 혼

\*Corresponding author : Byoungseung 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@dongguk.edu

합하므로써 제조되었다. 이들 시료는 4°C 냉장고에 24시간 보관 후 실험에 사용되었다.

**겨자 페이스트의 시간의존 유동특성 측정**

겨자 페이스트의 시간의존성 유동특성을 알아보기 위해 Haake VT550 concentric cylindrical viscometer(system MVII, Haake Inc., Germany)를 사용하였다. 조제한 겨자 페이스트 시료는 jacket vessel 내에서 항온 circulator(DC50-K15, Haake Inc., Germany)에 의해 25±0.2°C로 유지된 상태에서 여러 농도(18, 21, 24, 27, 30%)를 가진 시료들을 일정 전단속도(15, 20, 25 s<sup>-1</sup>)로 60분간 측정하였다. 일정 전단속도에서의 시간에 따른 전단응력 데이터는 3반복하여 얻어졌으며, 시간의존성을 정량적으로 평가하기 위해 Figoini 및 Shoemaker 모델(식 1), Weltman 모델(식 2), Hahn 모델(식 3)에 적용되었다.

Figoini 및 Shoemaker model:  $\sigma = \sigma_e + (\sigma_{max} - \sigma_e)\exp(-k \cdot t)$  (1)

Weltman model:  $\sigma = A - B \ln t$  (2)

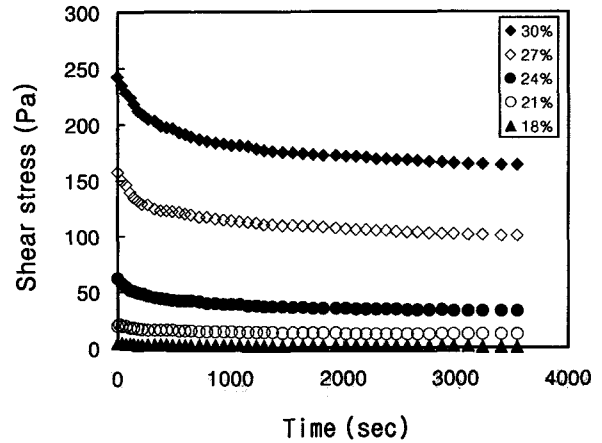
Hahn model:  $\log(\sigma - \sigma_e) = P - a \cdot t$  (3)

위의 모델식에서  $\sigma$ 는 전단응력(shear stress, Pa),  $\sigma_e$ 는 평형 전단응력(equilibrium shear stress, Pa),  $\sigma_{max}$ 는 최대전단응력(maximum shear stress, Pa),  $t$ 는 시간(time, sec)을 의미한다. Figoini 및 Shoemaker 모델에서 매개변수  $k$ 와 Hahn 모델에서의  $a$ 값은 구조파괴속도(structure breakdown rate)를 의미하며 Weltman 모델에서의  $A$ 와 Hahn 모델에서의  $P$  값은 구조가 파괴되기 시작하는데 필요한 응력을 나타낸다. 또한 Figoini 및 Shoemaker 모델의  $\sigma_{max} - \sigma_e$ 와 Weltman 모델의  $B$ 는 구조 파괴량(quantity of breakdown structure)을 나타낸다.

**결과 및 고찰**

**시간의존 유동특성과 농도에 의한 영향**

Fig. 1에서 보여주고 있듯이 겨자 페이스트는 일정한 전단속도(25 s<sup>-1</sup>)에서 시간이 경과함에 따라 전단응력이 감소하는



**Fig. 1. Time-dependent curves for mustard paste with different total solids at constant shear rate of 25 s<sup>-1</sup> and 25°C.**

시간의존성 유동특성을 나타냈다. 이러한 현상은 다른 전단속도(15, 20 s<sup>-1</sup>)로 변화시켰을 때에도 같은 경향을 나타냈다. 또한 농도가 높을수록 시간에 대해 초기에 급격한 응력의 감소를 보였으며 이들 응력값도 높게 나타났다. 총고형분 함량이 18%인 겨자 페이스트를 기준으로 하여 총고형분 함량이 3%씩 증가할 때마다 초기의 최대응력이 각각 1.5, 4.0, 12, 54배 정도로 증가하는 것으로 나타났기 때문에 겨자 페이스트의 시간의존성이 농도에 의해 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 입자농도의 증가 즉, 단위 부피당 입자의 수가 증가하여 입자간의 상호결합이 보다 강해지고 이로 인해 점도(viscosity)와 항복응력(yield stress)이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 설명될 수 있다<sup>(10)</sup>. 따라서 겨자 페이스트의 농도가 증가함에 따라 전단응력이 증가하는 것은 서로 접촉되는 입자의 수가 증가하여 입자간의 결합이 강해지기 때문이다. 이러한 현상은 마요네즈<sup>(9)</sup>, 토마토 케찹<sup>(11)</sup>, 전통식품인 고추장<sup>(8,12,13)</sup> 등의 다른 분산식품에서도 유사하게 나타난다. 또한 구조파괴량을 의미하는 최대 전단

**Table 1. Figoini and Shoemaker model parameters for mustard paste**

Shear rate (s <sup>-1</sup> )	Total solid (%)	k (×10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	σ <sub>max</sub> -σ <sub>e</sub> (Pa)	R <sup>2</sup>
15	18	0.798 ± 0.010	3.48 ± 0.19	0.960
	21	0.761 ± 0.000	8.24 ± 0.96	0.923
	24	0.658 ± 0.020	22.99 ± 0.42	0.951
	27	0.621 ± 0.001	39.70 ± 4.72	0.902
	30	0.606 ± 0.002	82.75 ± 7.92	0.919
20	18	0.852 ± 0.000	3.99 ± 0.52	0.952
	21	0.836 ± 0.007	9.11 ± 0.02	0.948
	24	0.823 ± 0.001	23.94 ± 2.55	0.939
	27	0.828 ± 0.011	50.47 ± 8.68	0.943
	30	0.809 ± 0.001	95.90 ± 3.80	0.938
25	18	0.972 ± 0.010	3.61 ± 0.00	0.972
	21	0.949 ± 0.035	9.48 ± 0.04	0.956
	24	0.922 ± 0.008	29.85 ± 0.37	0.956
	27	0.852 ± 0.027	58.57 ± 3.01	0.937
	30	0.685 ± 0.005	89.00 ± 6.90	0.950

**Table 2. Weltman model parameters for mustard paste**

Shear rate ( $s^{-1}$ )	Total solid (%)	$a (\times 10^{-3} s^{-1})$	$p$ (Pa)	$R^2$
15	18	$8.87 \pm 0.38$	$0.81 \pm 0.05$	0.964
	21	$23.71 \pm 0.86$	$1.57 \pm 0.14$	0.948
	24	$70.13 \pm 1.62$	$4.91 \pm 0.34$	0.941
	27	$152.7 \pm 6.8$	$8.62 \pm 0.94$	0.911
	30	$274.7 \pm 2.8$	$14.22 \pm 0.96$	0.937
20	18	$8.06 \pm 0.01$	$0.77 \pm 0.04$	0.964
	21	$30.38 \pm 1.40$	$2.05 \pm 0.16$	0.959
	24	$75.79 \pm 2.59$	$4.97 \pm 0.49$	0.945
	27	$164.3 \pm 5.9$	$8.67 \pm 0.37$	0.964
	30	$307.9 \pm 7.8$	$19.72 \pm 0.76$	0.964
25	18	$7.13 \pm 0.12$	$0.71 \pm 0.01$	0.979
	21	$27.54 \pm 0.63$	$1.86 \pm 0.03$	0.975
	24	$85.66 \pm 5.82$	$6.40 \pm 0.62$	0.975
	27	$188.8 \pm 4.87$	$10.53 \pm 0.82$	0.971
	30	$292.4 \pm 4.19$	$16.16 \pm 0.08$	0.975

**Table 3. Hahn model parameters for mustard paste**

Shear rate ( $s^{-1}$ )	Total solid (%)	$a (\times 10^{-3} s^{-1})$	$p$ (Pa)	$R^2$
15	18	$0.368 \pm 0.000$	$0.46 \pm 0.00$	0.956
	21	$0.336 \pm 0.005$	$0.74 \pm 0.03$	0.927
	24	$0.287 \pm 0.006$	$1.21 \pm 0.03$	0.928
	27	$0.269 \pm 0.001$	$1.47 \pm 0.05$	0.904
	30	$0.265 \pm 0.006$	$1.68 \pm 0.02$	0.920
20	18	$0.385 \pm 0.005$	$0.45 \pm 0.03$	0.957
	21	$0.371 \pm 0.005$	$1.86 \pm 0.01$	0.950
	24	$0.360 \pm 0.003$	$1.27 \pm 0.08$	0.934
	27	$0.359 \pm 0.005$	$0.54 \pm 0.06$	0.943
	30	$0.351 \pm 0.000$	$0.85 \pm 0.03$	0.938
25	18	$0.426 \pm 0.008$	$0.42 \pm 0.00$	0.974
	21	$0.426 \pm 0.008$	$0.84 \pm 0.01$	0.968
	24	$0.422 \pm 0.004$	$1.38 \pm 0.08$	0.959
	27	$0.375 \pm 0.008$	$1.55 \pm 0.06$	0.940
	30	$0.297 \pm 0.002$	$1.71 \pm 0.03$	0.949

응력과 평형값 사이의 차이는 겨자 페이스트의 농도가 높을수록 큰 것으로 나타났으며, 이들 thixogram은 초기에는 전단시간에 따라 전단응력이 급격하게 감소하고 이후에는 완만하게 감소하는 두 구간으로 구분되어 졌다(Fig. 1). Bhattacharya<sup>(5)</sup>, Ramos와 Ibarz<sup>(7)</sup>가 지적했듯이 분산식품의 구조 파괴 특징은 두 가지 메커니즘으로 주로 설명될 수 있다. 즉 초기 구간에는 겨자 페이스트의 불균일한 고형분 입자들이 갑작스러운 전단에 의해 구조가 파괴되어 더 작고 좀더 균일한 입자들로 변형되었기 때문이고 이후에 완만하게 감소하는 구간은 전단작용에 의한 입자들의 방향성 때문인 것으로 설명될 수 있다.

Table 1~3은 일정 전단속도에서 겨자 페이스트의 시간-전단응력 데이터가 Figoni 및 Shoemaker 모델, Weltman 모델, Hahn 모델에 적용되어 얻어진 매개변수들의 수치를 보여주고 있다. 각 매개변수들은 총고형분 함량이 증가할수록 일정한 경향을 보여주고 있다. 전단력이 작용하는 동안에 겨자

페이스트의 구조가 파괴되는 양을 의미하는  $\sigma_{max} - \sigma_c$  값(Figoni 및 Shoemaker 모델)은 18% 농도에서는 3.48~3.99 Pa를 나타낸 반면에 30% 농도에서는 82.75~95.9 Pa를 나타내고 있어 겨자 페이스트의 thixotropy 성질이 농도차에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 또한 thixotropy 파괴상수로서 전단에 의해 파괴되는 구조의 양을 뜻하는 매개변수 B(Weltman 모델)<sup>(14)</sup>는 18%와 30% 농도에서 0.71~0.81 Pa와 14.21~9.72 Pa를 각각 나타내고 있어 농도가 겨자 페이스트의 시간의존 유동특성에 중요한 영향을 미침을 알 수 있다. 흐름에 대한 구조의 저항력에 의존하고 구조파괴 속도를 의미하는<sup>(15)</sup> 매개변수 k 값(Figoni 및 Shoemaker 모델)와 a 값(Hahn 모델)은 농도가 높을수록 낮은 수치를 보여주고 있어 농도가 증가함에 따라 겨자 페이스트의 구조파괴 속도는 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 오렌지쥬스 농축물과 quince 퓨레를 Figoni 및 Shoemaker 모델에 적용한 Ramos와 Ibarz<sup>(7)</sup>의 실험 결과와 일치한다. Thixotropy 구조가 파괴되기 시작하는데 필

요한 응력을 나타내는 A값(Weltman 모델)과 p값(Hahn 모델)은 농도가 높을수록 큰 수치를 나타냈다. 이와 같은 현상은 겨자 페이스트의 총고형분 함량이 높을수록 입자의 결합력이 강해지고, 이에 전단이 작용하면 흐름에 대한 저항력이 커져 높은 구조파괴 응력이 요구되기 때문에 나타난다.

### 전단속도에 의한 영향

일정 농도에서 전단속도를 15, 20, 25 s<sup>-1</sup>로 달리했을 때 각 모델식에서 얻어진 매개변수들은 총고형분 함량 24%와 27%를 제외하고는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다(Table 1~3). 이러한 경향은 전단속도를 달리하여 오렌지쥬스 농축물과 quince 퓨레의 시간의존성을 관찰한 Ramos와 Ibarz<sup>(7)</sup>의 실험 결과와 일치한다. 총고형분 함량 24%와 27% 시료인 경우 전단속도가 증가함에 따라 3가지 시간의존 유동모델에서 얻어진 모든 매개변수들은 증가하는 경향을 나타냈다. Figoni 및 Shoemaker 모델에서의 최대 전단응력과 평형값의 차( $\sigma_{\max} - \sigma_e$ )는 전단속도에 따라 다양하게 나타났으며 전단속도가 클수록 값 차이가 크게 나타났다(Table 1). 일반적으로  $\sigma_{\max} - \sigma_e$  값으로부터 간단하게 시간에 따른 구조파괴 정도가 측정될 수 있다고 보고하고 있으나<sup>(9)</sup>, 본 실험에서는 전단속도에 따른  $\sigma_{\max} - \sigma_e$  값의 변화는 거의 없었다. 이는 본 실험에서 적용한 전단속도 범위(15~25 s<sup>-1</sup>)가  $\sigma_{\max} - \sigma_e$  값에 영향을 주지 않는 그 차이가 작기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 전단속도의 변화가 구조파괴량(quantity of breakdown structure)에 영향을 미친다는 이론은 비교적 넓은 범위의 전단속도를 주었을 때에만 적용되는 것으로 사료된다. Table 1~3에서 나타난 바와 같이 겨자 페이스트의 시간의존 유동특성을 농도와 전단속도를 달리하여 여러 모델에 적용한 결과, Figoni 및 Shoemaker 모델과 Hahn 모델에 비해 Weltman 모델이 가장 높은 평균결정계수(R<sup>2</sup>=0.96)를 보여주고 있어 겨자 페이스트의 시간의존성을 나타내는 가장 좋은 모델식은 Weltman 모델식임을 알 수 있었다. 이는 다른 분산식품들<sup>(5,13,15)</sup>의 시간의존성 유동특성에 관한 연구결과와 일치하였다.

## 요 약

겨자 페이스트의 시간의존성을 관찰하기 위해 총고형분 함량(18, 21, 24, 27, 30%)과 전단속도(15, 20, 25 s<sup>-1</sup>)를 달리하여 시간-전단응력 변화가 분석되었으며, 이들 데이터들은 Figoni 및 Shoemaker 모델, Weltman 모델, Hahn 모델에 적용하여 정량적으로 평가되었다. 일정한 전단속도에서 겨자 페이스트의 농도가 증가함에 따라 보다 높은 전단응력을 나타냈으며, 3종류의 모델식에서의 각 매개변수들은 농도에 따

라 일정한 경향을 나타내어 겨자 페이스트의 시간의존 유동 특성에는 다른 분산식품들과 마찬가지로 농도에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 그러나 일정 농도를 기준으로 전단속도에 따른 시간의존성 변화에서는 25%와 27%농도를 가진 시료를 제외하고는 각 매개변수 값들의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 시간의존 유동특성 모델에 적용한 결과, Weltman 모델이 다른 모델식에 비해 가장 높은 결정계수(R<sup>2</sup>)을 보여주고 있어 Weltman 모델식이 겨자 페이스트의 시간의존성을 나타내는 가장 적합한 모델식임을 알 수 있었다.

## 문 헌

1. Weltman, R. N. Breakdown of thixotropic structure as function of time. *J. Appl. Phys.* 14: 343-350 (1943)
2. Bhattacharya, S., Vasudha, N., and Murthy, K. S. K. Rheology of mustard paste: a controlled stress measurement. *J. Food Eng.* 41: 187-191 (1999)
3. Figoni, P. I. and Shoemaker, C. F. Review paper characterization of structure breakdown of foods from their flow properties. *J. Texture Studies* 12: 287-305 (1981)
4. Figoni, P. I. and Shoemaker, C. F. Time-dependent rheological behavior of food. *Food Technol.* 38(3): 110-112 (1984)
5. Bhattacharya, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. *J. Food Sci.* 64: 1029-1033 (1999)
6. O'Donnell, H. J. and Butler, F. Time-dependent viscosity of stirred yogurt. Part I: couette flow. *J. Food Eng.* 51: 249-254 (2002)
7. Ramos, A. M. and Ibarz, A. Thixotropy of orange concentrate and quince puree. *J. Texture Studies* 29: 313-324 (1998)
8. Yoo, B. and Noh, W. S. Effect of fermentation temperature on rheological of traditional kochujang. *J. Korean Soc. Food Sci Nutr.* 29: 860-864 (2000)
9. Figoni, P. I. and Shoemaker, C. F. Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear. *J. Texture Studies* 14: 431-442 (1983)
10. Jinescus, V. V. The rheology of suspensions. *Int. Chem. Eng.* 14: 397-420 (1973)
11. Ha, S. K. and Choi, Y. H. Rheological characteristics and viscosity prediction models of tomato ketchup suspensions. *Korean J. Food Sci. Technol.* 20: 812-819 (1988)
12. Yoo, B., Choi, W. S. and Ryu, Y. K. Flow properties of traditional kochujang: effect of fermentation time. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28: 554-558 (1999)
13. Yoo, B. Rheological properties of traditional kochujang. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 70-76 (2002)
14. Alonso, M. L. and Zapico, J. Effect of storage on the rheological behaviour of baby foods. *J. Texture Studies* 27: 361-369 (1996)
15. Alonso, M. L., Larrode, O., and Zapico, J. Rheological behaviour of infant foods. *J. Texture Studies* 26: 193-202 (1995)

(2002년 9월 27일 접수; 2003년 1월 20일 채택)