

양갱의 物性에 관한 연구

제 1 보 양갱의 粘彈性

卞 裕 亮 · 柳 洲 鉉 · 田 仁 善

연세대학교 공과대학 식품공학과

(1978년 8월 21일 수리)

Studies on the Rheological Properties of Yanggeng

Part 1. Viscoelastic Properties of Yanggeng

Yu-Ryang Pyun, Ju-Hyun Yu and In-Seon Jeon

Department of Food Engineering, College of Engineering, Yonsei University, Seoul

(Received August 21, 1978)

Abstract

Rheological properties of Yanggeng were studied by compression test with rheometer. The viscoelasticity changed at strain 0.22 at the tested rate of strain. The optimum temperature and solid content for structure formation were 40°C and Brix 70 respectively. The time-temperature dependency of rheological properties were empirically formulated.

서 론

식품의 품질은 영양, 향기, 맛 등과 같은 화학적 성질에 의하여 결정되는 것으로 생각되기 쉬우나, 식품의 물리적성질도 식품의 품질을 결정하는 중요한 인자일 뿐만 아니라 가공 및 수송 등의 공정에 큰 영향을 미친다.

일반적으로 대부분의 식품은 多相系이고 不均一하며, 식품의 특성을 충분히 고려한 측정기기가 완전히 개발되어 있지 못하므로 식품의 物性에 대한 이론의 적용이 어려운 식품의 物性에 대해서는 비교적 연구된 바가 적다. 식품의 物性은 기계적인 방법으로 측정하고 이 결과를 주관적 판단기준 즉 官能値와 유기적으로 연결시키므로써 구체화 되고 식품의 품질을 결정하는 인자로서의 척도가 될 수 있다.

본 연구에서는 고에너지 식품이며, 제조 및 측정이 용이하고 비교적 이상적인 粘彈性을 나타내는 양갱을 시료로 하여 먼저 壓縮試驗으로 시료의 점탄성을 현상적으로 해석하고자 하였다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

양갱은 종류가 다양하며 여러가지 제조방법이 있으나, (1-2) 시료는 Table 1에 표시한 시판 양갱의 배합율을 표준으로 하였으며 각 원료 및 최종제품의 조성은 Table 2와 같다.

양갱의 실험실적 제조과정은 다음과 같다. 설탕과 물엿을 그 1/3 무게의 물에 넣어 용해하고 가열, 농축하여 Brix 70(105°C)이 되었을 때 팔랑금을 넣고 계속

Table 1. Standard formulation of Yanggeng

Ingredients	contents(%)
Sugar	44.0
Syrup	20.3
Agar	0.7
Cooked bean	35.0
Total	100.0

Table 2. Composition of ingredients and product

Composition	Bean	Agar	Syrup	Product
Moisture	65.0	20.0	18.0	25.0
Ash	1.31	4.5		0.32
Glucose				8.0
Sucrose	23.17			42.65
D.E.			45.0	
Protein	8.76			3.83
Lipid	0.25			2.55
Cellulose	1.51			

가열 농축하였다. Brix 72(107°C)가 되면 30ml의 물에 6시간 침지하여 팽윤시킨 뒤 가열 용해한 한천을 가하고 더욱 농축하였다. Brix 75 또는 일정한 고형분 농도에 이르면 병들에 부어 실온에서 12시간 방치하여 굳힌 뒤 시료로 사용하였다.

2. 실험방법

양갱의 粘彈性은 rheometer(日本精密, NRM Model 2001 J)로 측정했으며 측정항목에 따라 각각 다른 모형의 plunger를 사용했다. 시료는 시료채취기로 3.2×1.5×2.0cm의 크기로 잘라 사용했으며, 應力-變形, 시간곡선은 부속 pen-recorder(Model 3046)에 기록하였다.

실험결과 및 고찰

1. 變形의 영향

壓縮變形의 크기가 시료의 粘彈性에 미치는 영향을 검토하기 위해 일정변형속도(D=0.05 sec⁻¹)에서 각變形에서의 應力緩和曲線을 구했다. Fig. 1의 緩和曲線으로부터 구한 점탄성 성질은 Fig. 2와 같다.

變形 0.285이하에서는 모두 비슷한 응력완화 양상을 보였으며, 시료에 가한 압축변형이 커짐에 따라 초기 응력은 비례적으로 증가하였다. 시료를 성형하고 절단할 때의 정확도를 고려한다면 변형이 클수록 측정의 정확성이 높아질 것으로 생각되나, 응력-변형의 관계는 변형이 커지면 非線形性이 나타나고 물질에 구조적 변화를 주게 된다. 변형 0.218에서 초기탄성율의 기울기가 변하는데, 다음의 실험에서는 시료의 내부구조적 변화에 의한 영향을 가능한 한 피하기 위해 변형 0.2에서 시험을 실시했다.

변형이 증가함에 따라 초기탄성율이 감소하는 것은 일정한 변형속도에서는 변형이 증가하면 자연히 변형 시간도 증가하며, 이 변형시간 동안에 탄성응력이 손실되기 때문인 것으로 생각된다.

2. 變形速度的 영향

일정한 壓縮變形(γ=0.21)을 일으킬 때의 壓縮速度

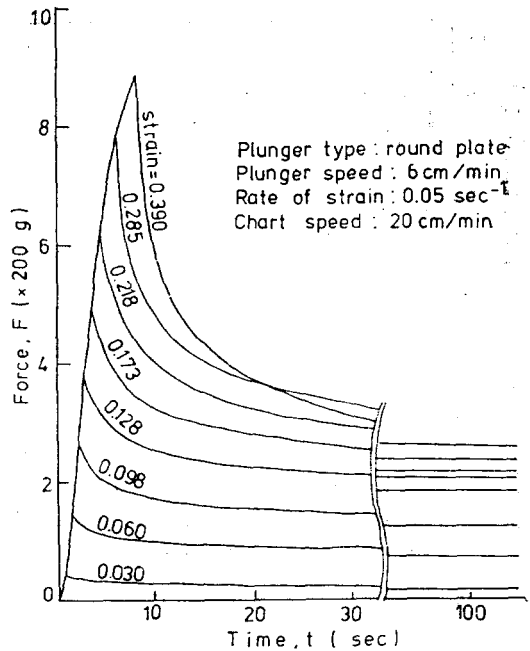


Fig 1. Stress relaxation spectra of various strain at constant rate of strain

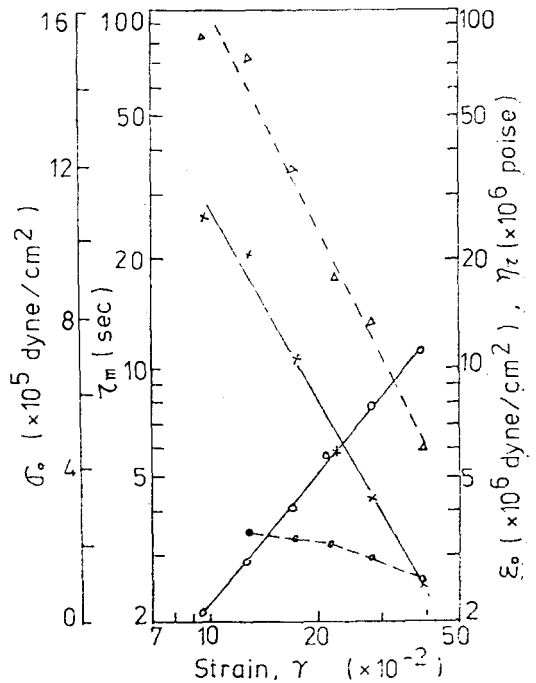


Fig 2. Changes of rheological properties as a function of strain at constant rate of strain (D=0.05 sec⁻¹)

- initial stress(σ₀)
- ×—× stress relaxation time(τ_m)
-○ initial elasticity(ε₀)
- △.....△ relaxation viscosity(η_t)

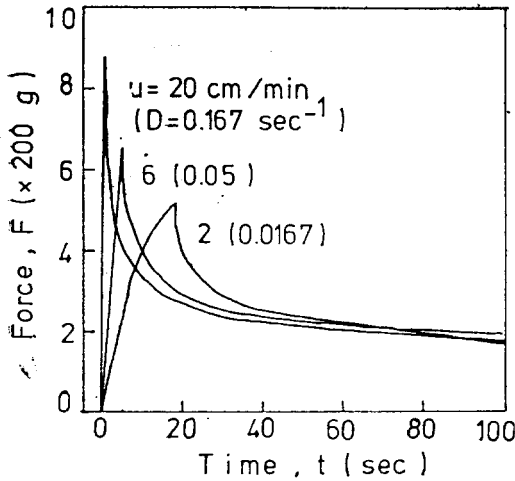


Fig 3. Stress relaxation of different rate of strain at constant strain ($\gamma=0.21\text{cm/cm}$)

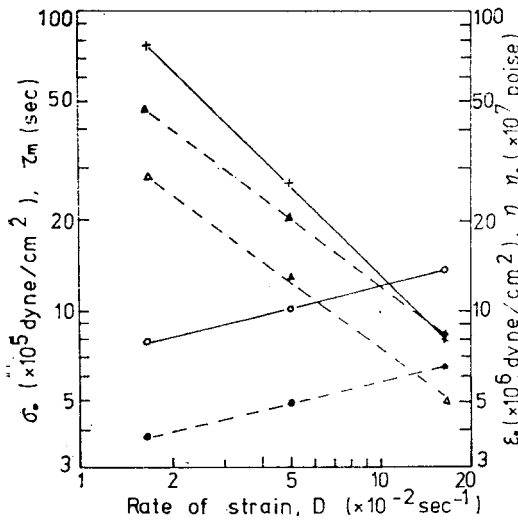


Fig 4. Rheological parameter vs. rate of strain at constant strain ($\gamma=0.21$)

- initial stress (σ_0)
- ×—× stress relaxation time (τ_m)
- initial elasticity (ϵ_0)
- △·····△ relaxation viscosity (η_r)
- ▲·····▲ internal resistancy (η_D)

(U), 즉 변형속도(D)가 물성치에 미치는 영향은 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다.

변형속도가 증가함에 따라 초기응력은 증가하고 평균응력완화시간은 감소하는 경향을 보였으며, 잔여응력은 변형속도에 관계없이 일정하였다.

粘彈性體는 觀測時間의 개념을 도입하면 관측시간에 따라 점탄성을 나타내는 정도가 달라진다. (3) 즉 관측시간이 짧을수록 탄성체로서의 성질이 강해지며, 시

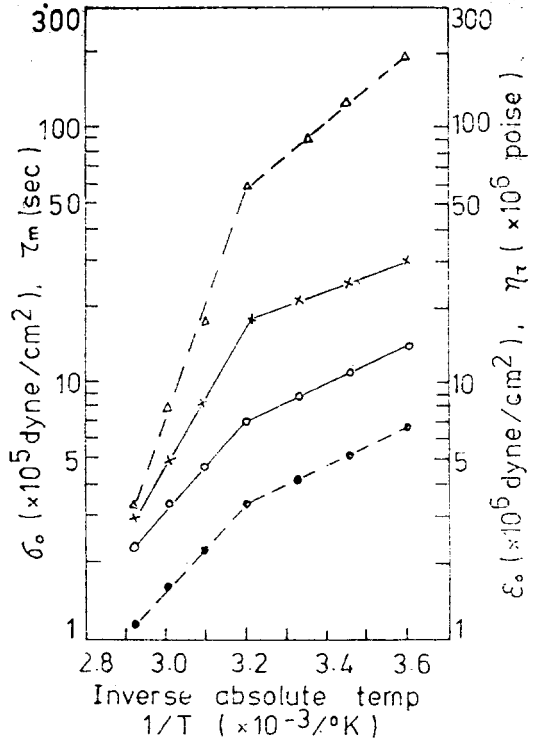


Fig 5. Rheological parameters vs. inverse absolute temperature

- initial stress (σ_0)
- initial elasticity (ϵ_0)
- ×—× stress relaxation time (τ_m)
- △·····△ relaxation viscosity (η_r)

간이 길면 점성체의 성질이 강해진다. Fig. 3과 4의 변형속도에 따른 물성치의 변화는 이러한 시간 개념으로 해석할 수 있을 것이다.

3. 溫度의 영향

시료 온도를 5~70°C의 범위에서 변화시키면서 측정 한 점탄성치는 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 높아질수록 초기탄성 및 평균응력완화시간 등이 모두 감소하고 있다. 양액은 일종의 熱可逆性 gel 이므로 高溫에서는 연해져서 점성적 성질이 강해지고, 低溫에서는 탄성적 거동을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 40°C를 전후하여 각 직선의 기울기가 변하는 것은 양액의 조직형성이 가장 큰 영향을 미치는 한천의 응고온도와 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다.

응력완화시간의 1/T에 대한 線形性으로부터 다음식에 의해 활성화에너지를 구했다.

$$\Delta \bar{H} = R \frac{\partial \ln \tau_m}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

40°C이하에서 활성화에너지는 2.54 kcal/mol 이었다.

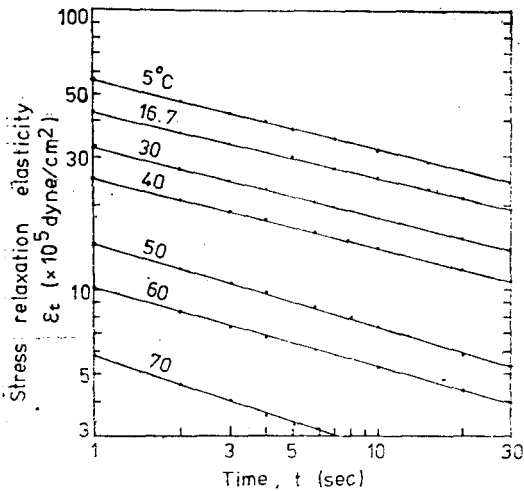


Fig 6. Spectrum of stress relaxation elasticity

Watase는 젤라틴 gel의 경우 활성화에너지는 6.0~10 kcal/mol이고, 한천 gel의 경우 4.0~6.0kcal/mol인 것으로 보고하고 이들 값으로부터 水素結合이 gel의 網狀構造에 큰 역할을 하는 것으로 추론한 바 있으나(6) 양갱의 경우에는 이들보다 훨씬 적은 값을 나타내었다. 앞에서 언급한 물체의 점탄성에 미치는 시간의 영향과 온도의 영향을 연관시켜 본다면 온도를 높인다는 것은 시간을 길게한다는 것과 동일한 효과를 갖는다. Fig. 6의 應力緩和彈性率(ε(t))曲線을 살펴보면 탄성율과 시간 사이에는 線形性이 성립되며, 온도가 상승함에 따라 시간 축을 따라 평행적으로 좌측으로 이동한다는 것을 알 수 있다. 이로 미루어 보아 온도효과와 시간효과가 동일한 의의를 갖는다는 가정에서 출발한 Ferry의 time-temperature superposition principle(4)이 적용되는 것으로 해석되며, 응력완화탄성율과 시간 및 온도 사이에는 다음의 근사식이 성립되었다.

$$\epsilon_T(t) = \epsilon_{eT} t^{-0.2}$$

$$\epsilon_T(t) = \epsilon_{T_0}(t) \exp^{-at}$$

$$(a=0.011 \text{ at } T < 40^\circ\text{C}, a=0.022 \text{ at } T > 40^\circ\text{C})$$

4. 固形物 濃度の 영향

양갱의 점탄성에 미치는 고형물 농도의 영향을 검토하기 위해 농도 Brix 60~80 범위에서 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. 응력완화시간과 점성은 저농도 범위에서는 농도가 증가함에 따라 증가하여 Brix 70에서 최고값을 나타내고, 그 이상의 농도에서는 급격히 감소하였다. 한편 초기응력과 초기탄성율은 농도의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다. 이와같은 결과는 Brix 70 이상에서는 고형물 농도가 증가함에 따라 일시적 硬度는 증가하나 수분함량의 감소로 결합이 충분치 못하여 딱치 모래와 같은 부스러지기 쉬운 구조가 됨을 시사

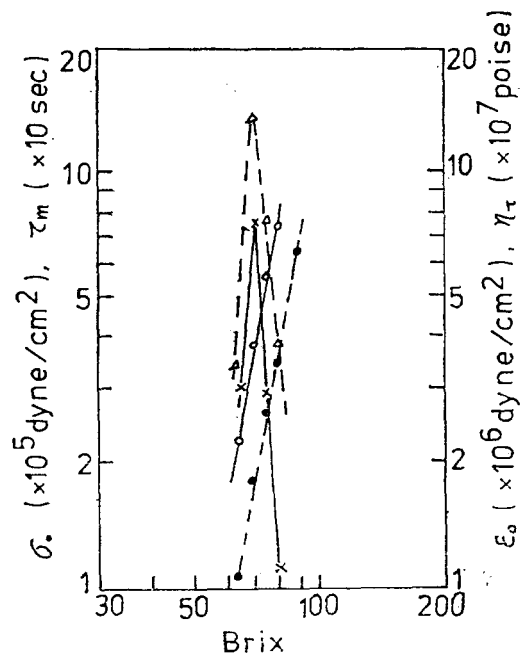


Fig 7. Rheological parameters vs. Brix

- initial stress(σ₀)
- ×—× relaxation time(τₘ)
- initial elasticity(ε₀)
- △—△ relaxation viscosity(ηₜ)

하며, Brix 70 이하에서는 과잉수분의 영향으로 결합이 오히려 약화되고 유동성이 증가하는 것으로 생각된다. 이와같은 현상으로 보아 양갱의 구조적 결합에 수분의 영향이 중요하며, Brix 70이 최적농도임을 알 수 있다.

Fig. 7에서 초기탄성율과 농도 사이에는 다음의 관계식이 성립되었다.

$$\epsilon_0 = ac^{\beta} = 5.773 \times 10^5 C^{5.6}$$

일반적으로 초기탄성율은 농도의 약 2승에 비례하는 것으로 많이 보고되고 있으나(4~6), 본 시료는 β=5.6으로서 농도의존성이 높음을 알 수 있다.

5. 應力緩和曲線の 解析

일반적으로 물체는 여러가지 완화시간을 가진 Max-

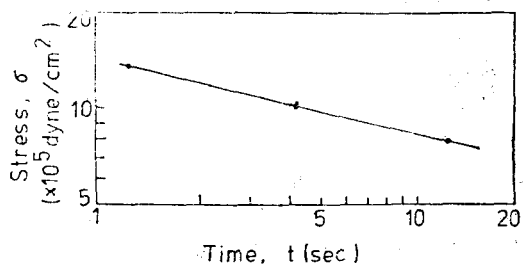


Fig 8. Stress versus time at constant strain

Table 3. Rheological properties of Yangeng

Temperature(°C)	ϵ_1 (10^6 dyne/cm ²)	ϵ_2 (10^6 dyne/cm ²)	ϵ_3 (10^6 dyne/cm ²)	τ_1 (sec)	τ_2 (sec)	τ_3 (sec)
5	2.71	1.36	1.97	108.0	6.9	1.17
16.4	2.09	1.12	1.66	94.7	5.8	1.13
30	1.60	0.86	1.48	79.3	5.9	0.73
40	1.25	0.63	1.12	71.0	5.2	0.53
50	0.65	0.46	1.04	53.0	4.6	0.57
60	0.46	0.28	0.82	51.3	4.5	0.53
70	0.27	0.20	0.66	45.7	3.8	0.43

well 模型이 並列로 연결된 것으로 볼 수 있으므로 일 반화한 Maxwell模型에서 일정변형에서 응력완화탄성은

$$\epsilon(t) = \sum_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

이다. 여기서 $\tau_i = \eta_i / \epsilon_i$ 이다. 한천 등과 같은 熱可逆性 gel은 3개의 Maxwell모형이 병렬로 연결된 6要素模型 으로 해석할 수 있는 것으로 보고⁽⁷⁾ 되고 있으므로 Arakawa등⁽⁸⁾의 방법으로 구한 각 要素의 탄성율과 완화 시간은 Table 3에 나타내었다. $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 및 τ_1, τ_2, τ_3 는 각각 각 Maxwell 模型의 탄성율과 응력완화시간이다. 순간 탄성율 ϵ_0 는

$$\epsilon_0 = \sum_{i=1}^3 \epsilon_i$$

로 주어지므로 이를 검산한 결과 각 온도에서의 순간 탄성율은 실험값과 근사적으로 일치하였다. 그러나 6 要素模型의 각 탄성율과 완화시간으로부터 응력완화탄 성율을 검산한 결과 실제值보다 전반적으로 약간 적은 값을 나타내었다. 이는 Table 3에서 보는 것처럼 τ_1, τ_2 및 τ_3 사이에는 10여배 이상의 차이를 나타내고 있으므로 이들 값 중간에 있는 응력완화시간을 가진 Maxwell模型이 무시되었기 때문인 것으로 해석된다. 즉 양갱의 응력완화는 4개 내지 5개의 Maxwell 模型으로 구성되어 있는 것으로 해석하여야 할 것으로 생각된다.

6. 客觀的 硬度

지금까지는 점탄성은 점성요소와 탄성요소의 조합된 것으로 분석하였으나, Scott Blair⁽⁹⁾는 심리적인 정도와 측정기계를 사용한 객관적 정도와의 상관을 나타내기 위해 객관적 정도를 표현하는 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\phi = \sigma r^{-1} t^k$$

일정 變形에서 log σ 와 log t 를 그린 Fig. 8로부터 消費係數 k 를 구한 결과 $k=0.237$ 이었고 객관적 정도 $\log \phi = 1.84$ 이었다. 객관적 정도의 값은 Scott Blair가 발표한 여러가지 식품에 대한 값들보다 낮은 값이다.

이와같은 객관적 정도는 실제 사람이 느끼는 정도와의 사이에는 Weber Fechner의 법칙이 적용되는 것으로 알려져 있다.

결 론

Rheometer를 사용하여 양갱의 壓縮變形과 應力緩和 시험으로 粘彈性에 대하여 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

변형 약 22% 이하에서 변형과 응력 사이에 비례관계가 성립되었으며 압축속도가 증가함에 따라 탄성적 성질이 강해졌다. 40°C를 전이점으로 저온과 고온 영역에서 점탄성에 현저한 차이를 보였으며, 40°C 이하에서 완화시간의 온도의존성으로부터 구한 활성화에너지는 2.54 kcal/mol이었다. 응력완화탄성율과 시간 및 온도 사이에는 다음의 근사식이 성립되었다.

$$\epsilon_T(t) = \epsilon_0 T t^{-0.2}$$

$$\epsilon_T(t) = \epsilon_0 \exp^{-at}$$

초기탄성율은 고형물농도의 약 5.6승에 비례하였으며, 양갱의 조직 형성에 적합한 수분은 70%였다. Nutting-Scott Blair의 정수는 $\log \phi = 1.84, k = 0.237$ 이었다.



이 연구를 진행하는데 많은 후원을 해 주신 東洋製菓(株) 李泰星 사장과 金光培 상무에게 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

- 1) 岡崎彰夫: 食品工業, 13(18), 12 (1970)
- 2) 中村寬成: 食品工業, 13(18), 30 (1970)
- 3) 宇佐見忠男: 食品工業, 9(14), 101 (1966)

- 4) Ferry, J.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2244(1949)
- 5) 平井西夫: 日化, **72**, 837 (1951)
- 6) Arakawa, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 399 (1962)
- 7) 渡瀬峰男, 荒川泓: 日化, **88**, 87 (1967)
- 8) 荒川泓竹, 中信夫: 日化, **83**, 1065 (1962)
- 9) Scott Blair, G.W.: "A Survey of General and Applied Rheology," Pitman, London (1949)