

## 막분리에 의한 자색고구마 색소의 농축

김선재 · 임종환

목포대학교 식품공학과

### Concentration of Pigment Extracted from Purple Sweet Potato by Nanofiltration

Seon-Jae Kim and Jong-Whan Rhim

Department of Food Engineering, Mokpo National University

#### Abstract

Purple sweet potato pigment extract was concentrated using both membrane separation method and vacuum concentration method. The pigment extract (anthocyanin content 1.6 g/L) was concentrated ( $\times 25$ ) after 5 hr of continuous operation of a nanofiltration to get anthocyanin content of 10.6 g/L. Total solid content also increased continuously while the flux decreased continuously during the concentration process. Degradation index (DI) changes of concentrated pigment solution were insignificant during the whole concentration process which is indicating that the nanofiltration method does not affect color degradation of anthocyanin pigment. For the comparison test, the same pigment extract was concentrated using a rotary vacuum evaporator at temperatures of 40 and 60°C. At both temperatures, pigment content increased in a similar manner during concentration ( $\times 5$ ). However, DI value at 60°C increased while that at 40°C did not change appreciably. Total color difference value changed only slightly by nanofiltration and 40°C while changed significantly by 60°C. These indicate that a membrane filtration method is more effective in concentrating purple sweet potato pigment extract than a vacuum concentration method by high temperature.

Key words: purple sweet potato, pigment, concentration, nanofiltration

#### 서 론

자색고구마는 최근에 일본으로부터 도입된 새로운 품종의 고구마로서 표피층 뿐만아니라 육질 전체가 진한 자색을 띠고 있어 새로운 천연 식용색소원으로서 주목을 받고 있다<sup>(1-3)</sup>. 자색고구마의 색은 수용성 색소인 anthocyanin을 다량 함유하고 있기 때문인데<sup>(1,7)</sup> 그 함량은 생체중량 100 g당 3.7 g 이상인 것으로 알려져 있다<sup>(1)</sup>. 자색고구마의 anthocyanin은 cyanidin-(3,6)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1,2)- $\beta$ -D-fructofuranoside와 cyanidin-(3,6)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(5,1)- $\alpha$ -D-xyloside로서 caffeic acid나 ferulic acid가 acylation된 형태라고 알려져 있다<sup>(6)</sup>. 원래 일본으로부터 도입된 자색고구마는 단위 면적당 생산량이 일반품종의 고구마에 비해 약 70% 정도이고, 색소함량도 높지 않아 경제적인 가

치가 낮은 것으로 알려져 있으나 최근에는 육중에 의하여 생산량이나 색소함량 면에서 우수한 품종이 개발되어 새로운 천연의 식용색소원으로 개발이 가능성이 높은 것으로 기대된다.

Anthocyanin색소를 분말화하여 산업적으로 이용하기 위해서는 추출된 색소액의 농축이 선행되어야 한다. Baker 등<sup>(8)</sup>은 cherry plum으로부터 추출한 anthocyanin 색소액을 진공농축법을 사용하여 농축하였으며, Nedelchev 등<sup>(9)</sup>과 Ferenczi와 kerrenyi<sup>(10)</sup>도 anthocyanin색소를 색소첨가제로 이용하기 위하여 진공농축을 행하였다. 최근에는 농축과정중 가열에 따른 색소의 파괴를 방지하고 효율성을 높이기 위하여 막분리방법을 사용하는데 Chung 등<sup>(11)</sup>이 perilla로부터 추출한 anthocyanin 색소를 한외여과법을 이용하여 농축하였다. 막분리 공정은 반투과성을 갖는 분리막의 양쪽에 압력 차이를 주어 분자형태와 크기에 따라 혼합물로부터 용질을 분리하는 단위공정으로, 식품산업에서 액상식품의 분리, 농축 등에 사용되고 있다<sup>(12-19)</sup>. 막분리 공정

Corresponding author: Jong-Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorim-ri, Chonggye-myon, Muan-gun, Chonnam 534-729, Korea

에서의 막은 분리기능을 갖는 표면활성층과 이를 지지하는 층으로 구성된 비대칭 세공막으로 표면활성층의 경우 20~200 Å 정도의 미세공이 있어 수용액 중의 저분자물질과 고분자물질을 분리하는 기능을 갖고 있는데 분리공정에서 투과능은 용질과 분리막소재의 물리화학적 상호작용에 의해 결정된다<sup>(20,23)</sup>. 최근에는 막분리 기술을 이용하여 색소의 농축과 같은 액상성분의 분리, 농축, 정제공정에 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>(24)</sup>.

본 연구의 주목적은 막분리 장치를 이용하여 자색고구마 색소추출액을 효율적으로 농축할 수 있는 방법을 개발하여 자색고구마 색소의 산업적인 이용을 위한 기초자료를 마련하는데 있다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

자색고구마는 호남농업시험장 목포시험장에서 재배한 것을 사용하였으며, 1995년 10월에 수확한 후 바로 일정한 온도와 습도(13°C, 85% RH)로 조절된 항온항습기에 저장하면서 시료로 사용하였다.

### 색소의 추출

색소의 추출은 두께 2 mm, 길이 0.5 cm 정도로 세절한 자색고구마 30 kg을 취하여 여기에 0.1% citric acid를 함유하는 20% ethanol 용액 300 L를 가하여 homogenizer (Nissei AM-7, Japan)로 마쇄하고 4°C에서 24시간 방치하여 색소를 추출하고난 후 Whatman No. 1 여과지로 여과하여 조색소액을 얻어 농축시험에 사용하였다.

### Membrane system 및 색소의 농축

자색고구마 색소액의 농축에 사용된 막분리 장치는 Lab Module-20 (De Danske Sukkerfabrikker사, Denmark)이며 membrane은 Type NF-45 (Dow Danmark사, Denmark)를 사용하였다. Type NF-45는 분리능이 ultrafiltration과 reverse osmosis 사이에 있는 것으로 알려진 nanofiltration방법<sup>(25)</sup>에 주로 사용하는 membrane으로 물이나 알코올과 같은 저분자 물질을 통과시키나 색소나 염의 투과는 어려운 것으로 알려져 있다. membrane의 면적은 0.18 m<sup>2</sup>이었고 module에 10장을 장착하였고 주입구 및 배출구 압력은 각각 20 bar, 18 bar를 유지하면서 농축비율이 25:1이 될 때까지 농축하였다.

### 조색소함량 측정

농축전 후 및 농축과정 중 20 mL의 시료를 취하여 조색소함량의 변화를 측정하였는데, 조색소함량의 측정은 전보<sup>(1)</sup>의 방법에 따랐다.

### Degradation Index 측정

색소의 Degradation Index (DI)는 Fuleki의 방법<sup>(26)</sup>에 따라 색소액을 pH 1.0 완충용액 [0.2N KCl-0.2N HCl (25:67)]과 pH 4.5 완충용액 [1N Sodium acetate-1N HCl-water (100:60:90)]을 사용하여 흡광도의 범위가 0.9~1.0이 되게 희석한 후 다음 식을 이용하여 DI를 계산하였다.

$$DI = \frac{A_{pH 1.0}}{A_{pH 1.0} - A_{pH 4.5}}$$

$A_{pH 1.0}$ : pH 1.0에서의 흡광도값

$A_{pH 4.5}$ : pH 4.0에서의 흡광도값

### Flux 측정

Flux의 측정은 농축시간에 따라 경시적으로 다음 식에 의해 측정하였다.

$$F = V/A \times t$$

F: flux

V: 시간 t에서 투과된 색소액의 부피

A: 막의 면적

t: 운전시간

### 총 고형물 함량 측정

총 고형물 함량은 105°C 건조기를 이용하여 색소분말내의 수분을 완전히 제거하여 무게를 측정하고 고형물 함량을 측정하였다.

### Total color difference값 측정

농축이 진행됨에 따른 색소액의 색 변화를 색차계 (Color QUEST, USA)를 사용하여 측정하였다. 농축액의 색은 Hunter L, a, b값을 측정하였으며 농축에 따른 색의 변화를 total color difference값으로 나타냈으며, total color difference는 다음식에 의해 결정하였다.

$$\text{Total color difference} = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

### 진공농축법

막분리 농축과 비교실험을 위하여 진공농축기 (Buchi RE 111, Switzerland)를 사용하여 40°C와 60°C에서 농축하면서 색소함량 및 DI값을 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**막분리 장치의 성능**

30 kg의 자색고구마로부터 약 300 L의 색소추출액을 얻었으며 막분리장치의 주입구의 압력을 20 bar, 배출구의 압력을 18 bar가 되도록 유지하면서 5시간 동안 연속적으로 농축한 결과, Fig. 1에 나타난 바와 같이 flux는 전체 농축기간동안 계속 감소하였으며, 농축액의 온도는 초기 22°C에서 농축시간 1시간까지는 계속 증가하다가 이 후로는 29°C정도의 일정한 값을 유지하였다. 농축과정 중 색소액은 압력을 받아 내부마찰열에 의하여 온도가 증가하게 되는데, 본 연구에서는 module을 통과하기 전에 냉각장치를 부착하여 온도 상승에 의한 색소의 파괴를 최소화하기 위하여 색소액의 온도가 30°C를 넘지 않도록 유지하였다. Kuo와 Cheryan<sup>(14)</sup>은 한외여과 장치를 사용하여 장시간 농축을 진행할 경우 concentration polarization이나 fouling현상에 의해 flux가 감소한다고 하였는데 본 연구에서도 flux가 감소하는 경향을 나타냈다.

**총고형분 함량의 변화**

색소농축액의 총고형분 함량은 농축이 진행됨에 따라 계속 증가하는 경향을 나타냈다(Fig. 2). 자색고구마 색소액의 총고형분 함량은 색소성분 뿐만아니라 미량의 다른 성분이 함유되어 있는데 농축이 진행됨에 따라 초기에는 300 L의 색소액에 고형분의 함량이 10 g/L이었으나 12 L로 농축한 최종농축액에는 68 g/L가 함유되어 있어 총고형분의 농도가 약 6.8배 증가하였음을 알 수 있었다.

**색소함량 및 DI의 변화**

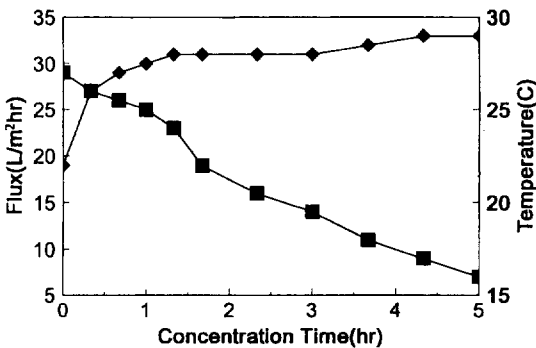


Fig. 1. Changes of flux and temperature of purple sweet potato pigment extract during concentration by nanofiltration using NF-45 membrane at transmembrane pressure of 20 bar. ■—■: flux, ◆—◆: temperature.

막분리 장치를 사용하여 자색고구마 색소액을 농축 하면서 농축액의 조색소함량 및 DI의 변화를 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. 자색고구마 색소 추출액의 초기 색소농도는 1.6 g/L이었는데 농축이 진행되면서 점차 증가하여 25배로 농축되었을 때에는 색소함량이 10.7 g/L로서 초기색소액에 비해 약 6.7배 증가하였다. 색소액의 변색정도를 표시하는 DI<sup>(20)</sup>는 25배로 농축이 진행되는 동안에는 그 변화가 미미하였는데 이는 막분리에 의한 색소액의 농축법이 색소의 성분에 거의 영향이 없는 매우 안정한 방법임을 의미한다.

**농축효과**

농축효과를 비교하기 위하여 anthocyanin 색소액의 농축에 주로 사용된 진공농축방법을 사용하여 조색소 함량과 DI값의 변화량을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타

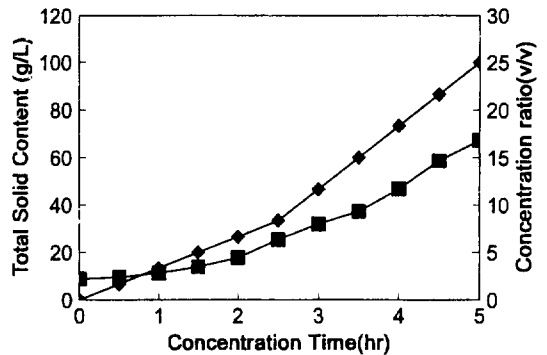


Fig. 2. Changes of total solid content and concentration ratio of purple sweet potato pigment extract during concentration by nanofiltration using NF-45 membrane at transmembrane pressure of 20 bar. ■—■: total solid content, ◆—◆: concentration ratio.

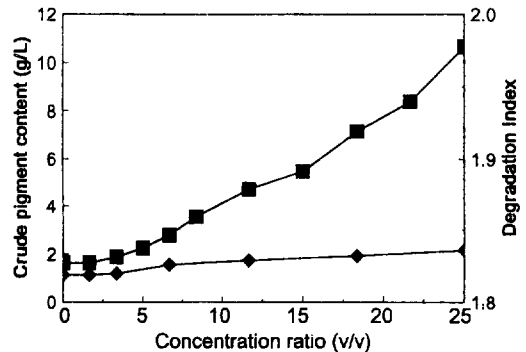
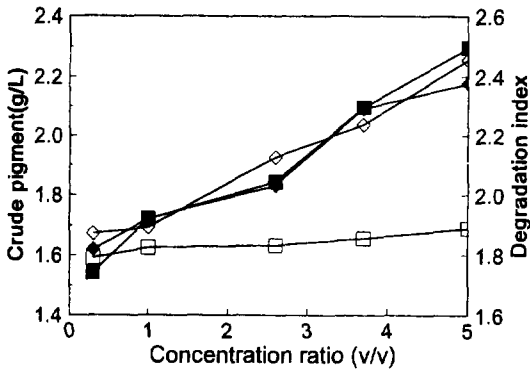
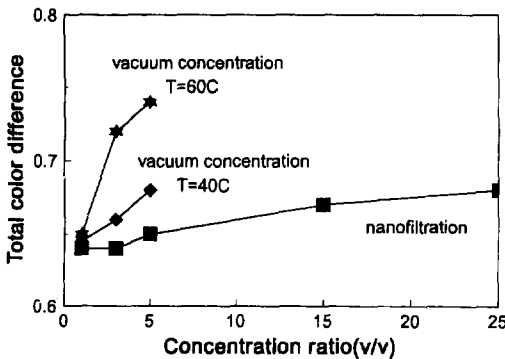


Fig. 3. Changes of crude pigment content and degradation index of purple sweet potato pigment extract during concentration by nanofiltration using NF-45 membrane at transmembrane pressure of 20 bar. ■—■: crude pigment content, ◆—◆: degradation index.



**Fig. 4. Changes of crude pigment content and degradation index of purple sweet potato pigment extract during concentration by vacuum evaporation at temperatures of 40°C and 60°C. ■—■: crude pigment content at 40°C, □—□: degradation index at 40°C ◆—◆: crude pigment content at 60°C, ◇—◇: degradation index at 60°C.**



**Fig. 5. Changes of total color difference of purple sweet potato pigment solution by nanofiltration and vacuum concentration methods.**

났다. 농축시 가열온도에 의한 색소의 파괴에 대한 영향을 조사하기 위하여 40°C와 60°C에서 농축하였으며, 사용한 진공농축기의 용량이 제한되어 있어 5배까지 농축하였다. 농축이 진행됨에 따라 농축색소액의 조색소함량은 40°C의 경우 초기에 1.56 g/L에서 5배 농축 후에는 2.31 g/L로 증가하였으며 60°C의 경우는 초기에 1.62 g/L에서는 2.19 g/L로 증가하였다. DI는 저온으로 농축하였을 때에는 농축과정 중 거의 변화가 없었으나 60°C에서 농축하였을 때에는 현저하게 증가하였다. 이는 전보<sup>1)</sup>에서 자색고구마색소의 추출시 60°C이상의 고온을 사용하면 색소가 파괴되며 30~40°C에서는 비교적 안정하다는 결과와 일치하는 것으로 농축시에도 저온에서 농축하는 것이 색소의 손실을 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

**Table 1. Composition of nanofiltration permeate (A) and vacuum evaporator-condensed solution (B)**

	A	B
Crude pigment (g/L)	0.009	0.001
Total solid (g/L)	0.015	0.002
% Transmittance(at 532 nm)	95.32	97.85
Ethanol content (%)	18.4	9.6
pH	3.54	5.12

농축방법에 따라 색소에 미치는 영향을 total color difference 값을 이용하여 조사한 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같다. 같은 농축비율에서 막분리법에 의한 색소농축액의 total color difference는 진공농축법에 의한 것보다 낮았으며, 농축이 진행되면서 진공농축법에 의한 농축액 중 60°C로 농축한 것의 total color difference 값이 급속히 증가하였으나 40°C 농축액 및 막분리법에 의한 것은 비교적 안정한 값을 나타냈다. 또한 같은 진공농축법을 사용한 경우에는 온도가 높으면 색소농축액의 색에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

**막 투과액과 진공농축 회수액의 성분비교**

Type NF-45 막을 통과하여 색소액으로부터 분리된 투과액과 진공농축하여 회수된 액의 성분은 Table 1에 나타난 바와 같이 투과액 및 회수액 모두 색소성분이나 고형분이 거의 없는 액을 얻었다. 또한 광 투과도도 각각 95.3%, 97.85인 맑은 액체로 나타났다. 그러나 ethanol 함량은 각각 18.4%, 9.6% 그리고 pH는 초기 색소추출액이 3.29이던 것이 막분리 투과액은 3.54, 진공농축 회수액은 5.12로 차이를 나타내어 진공농축하는 것 보다 막분리에 의해 분리된 색소액이 자색고구마 색소의 추출에 재사용이 가능하여 경제적인 면에서 효과적임을 알 수 있었다.

**요 약**

자색고구마 색소추출액을 막분리법과 진공농축법을 사용하여 농축하였다. 초기 anthocyanin 함량이 1.6 g/L인 색소추출액을 막분리법을 이용하여 5시간 동안 연속 농축시켜 부피의 비로 25배 농축시켰으며, 이 때 조색소의 함량은 10.7 g/L이었다. 농축이 진행되는 동안 고형분의 농도는 계속 증가하였으며, flux는 계속 감소하였다. 막분리에 의한 색소 추출액의 농축과정 중 degradation index (DI)의 변화는 미미하였는데, 이는 이 농축방법이 색소의 변색에 아무 영향을 미치지 않음을 의미한다. 비교실험으로서 진공농축법을 사용하여 부피의 비가 5배로 농축될 때까지 농축하였다.

DI값은 40°C보다 60°C에서 더 증가하는 경향을 나타냈다. 농축색소액의 total color difference값은 막분리법을 사용하는 경우 그 변화가 미미하였으며, 진공농축법을 사용했을 때에는 40°C보다 60°C농축에서 더 증가하였다. 이러한 사실들은 자색고구마색소 추출액을 농축시키는데 낮은 온도의 진공농축법이 효과적이며 ethanol 및 citric acid의 재사용 등 경제적인 면으로는 막분리법이 효율적인 방법임을 입증한다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년 농업특정연구개발사업 추진과제인 "자색고구마로 부터 천연식용색소의 추출 및 색소의 이용에 관한 연구" 결과의 일부이며, 연구비를 지원해 준 농촌진흥청과 연구수행에 협조하여 준 목포대학교 식품산업기술연구센터에 깊이 감사를 드립니다.

### 문 헌

- 김선재, 임중환, 이란숙, 이준설 : 자색고구마 색소의 추출과 특성. 한국식품과학회지, **28**, 345 (1996)
- 이란숙, 임중환, 김선재, 정병춘 : 자색고구마 anthocyanin 색소의 안정성에 관한 연구. 한국식품과학회지, **28**, 352 (1996)
- 김선영, 유정희 : 자색(紫色)고구마의 영양성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **27**, 819 (1995)
- Zurin, S., Bassa, I.A., Gabriel, S.L., and Francis, F.J.: Anthocyanin pigments of sweet potatoe *Ipomoea batatas*. *J. Food Sci.*, **57**, 755 (1992)
- Odake K., Terahara, N., Saito, N., Toki K. and Honda T.: Chemical structures of two anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas*. *Phytochemistry*, **31**, 2127 (1992)
- Tsukui, A., Kuwano, K. and Mitamura T.: Anthocyanin pigment isolated from purple root of sweet potato. *Ka-isegaku Zasshi*, **34**, 153 (1983)
- Shi, Z., Bassa, I.A., Gabriel, S.L., and Francis, F.J.: Anthocyanin pigments of sweet potatoes *Ipomoea batatas*. *J. Food Sci.*, **57**, 755 (1992)
- Baker, C.H., Johnson, M.R. and Barber, W.D.: Cherry plum pigment as a natural red food colorant; instrumental evaluation. *J. Food Prod. Dev.*, **8**, 83 (1974)
- Nedelchev, N., Getov, G., Nikova, Z. and Minkov, P.: Preparation of a colorant concentrate (enocyanin) for food industry purpose). *Khranitelna Promishlenost.*, **24**, 10 (1975)
- Ferenczi, S. and Kerrenyi, Z.: Manufacture anthocyanin preparations. *Elemезesi Ipar*, **33**, 137 (1979)
- Chung, M.Y., Hwang, L.S. and Chiang, B.H.: Concentration of perilla anthocyanins by ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **51**, 1494 (1986)
- Taddei, C., Daufin, G., Aimar, P. and Sanchez, V.: Role of some whey components on mass transfer in ultrafiltration. *Biotech. Bioeng.*, **38**, 528 (1991)
- Kroner, K.H., Schutte, H. and Kula, R.: Cross-flow filtration in the downstream processing of enzymes. *Process. Biochem.*, **19**, 67 (1984)
- Kuo, K.P. and Cheryan, M.: Ultrafiltration of acid whey in a spiral wound unit: Effect of operating parameters on membrane fouling. *J. Food Sci.*, **48**, 1113 (1983)
- Patel, P.N., Mehaia, M.A. and Cheryan, M.: Cross-flow membrane filtration of yeast suspensions. *J. Biotechnol.*, **5**, 1 (1987)
- Scott, J.A.: Application of cross-flow filtration to cider fermentation. *Process. Biochem.*, **23**, 146 (1988)
- Nagata, N., Herouvis, K.J., Dzielwski, D.M. and Belfort, G.: Crossflow membrane microfiltration of a bacterial fermentation broth. *Biotech. Bioeng.*, **34**, 447 (1989)
- Tanny, G.B., Mirelman, D. and Pistole, T.: Improved filtration technique for concentrating and harvesting bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, 269 (1980)
- Nielsen, W.K. and Kristensen, S.: The application of membrane filtration to the concentration of fermentation broths. *Process. Biochem.*, **18**, 8 (1983)
- Patocka, J. and Jelen, P.: Calcium chelation and other pretreatments for flux improvement in ultrafiltration of cottage cheese whey. *J. Food Sci.*, **2**, 1241 (1987)
- Lawhon, J.T., Hensley, D.W., Mulsow, D. and Matti, K. F.: Optimization of protein isolate production from soy flour using industrial membrane system. *J. Food Sci.*, **43**, 361 (1978)
- 渡邊敦夫, 伊藤秀明, 中鶴光敏, 鍋谷活志, 大谷敏郎, 名和美彦 : 自己沮止型 ダイナミック限外濾過膜 および高分子限外濾過膜による火入れ醤油のオリ除去. 日本食品工業學會誌, **37**, 31 (1990)
- Kuo, W.S. and Chiang, B.H.: Recovery of glutamic acid from fermentation broth by membrane processing. *J. Food Sci.*, **52**, 1401 (1987)
- Nguyen, Q.T., Aptel, P. and Neel, J.: Characterization of ultrafiltration measurements for low and high molecular weight synthetic polymers in water solution. *J. Membr. Sci.*, **7**, 141 (1980)
- Cheryan, M.: Membrane separations: Mechanism and modules. In *Food Preparation and Computer-aided Engineering of Food Processing Systems*, Singh, R.P. and Medina, A.G. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, p.367 (1989)
- Fuleki, T. and Francis, F.I.: Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *J. Food Sci.*, **33**, 72 (1968)

(1996년 12월 24일 접수)