

## 꽃양배추 색소 추출액의 유동특성

임종환\* · 이정주  
 목포대학교 식품공학과

## Flow Properties of Red Flower Cabbage Pigment Solutions

Jong-Whan Rhim\* and Jung-Ju Lee

Department of Food Engineering, Mokpo National University

Flow properties of red flower cabbage pigment solutions were determined over a wide range of temperatures (20-50°C) and soluble solid concentrations (1-65%) using a cone and plate rotational viscometer. Flow properties of the pigment solutions were adequately described by the simple power law model. Within the tested ranges of concentration, temperature and shear rate, the flow behavior index (*n*) and the consistency index (*K*) of the solutions were in the ranges of 0.841-0.998 and 0.008-31.525 Pa·s<sup>n</sup>, respectively. The effect of temperature on the apparent viscosity of the solutions followed an Arrhenius type relationship. Activation energy of flow varied from 9.36 to 52.48 kJ/mol depending on the solid concentration and shear rate. The combined effect of temperature and concentration on the apparent viscosity at the shear rate of 100 s<sup>-1</sup> could be represented by a single equation as  $\ln \eta_a = 6.11 - 3103.94(1/T) - 0.03C$ .

**Key words :** red flower cabbage, pigment solution, flow properties, pseudoplastic behavior

### 서 론

액상식품의 유동특성은 식품의 품질지표로 사용될 뿐만 아니라 액상식품의 혼합, 이송, 배합, 농축 및 가열살균 등과 같은 공정을 설계하고 적절한 설비의 선택 및 공정의 평가를 위해 중요한 자료로 이용된다<sup>(1,4)</sup>. 따라서 액상식품의 유동특성에 관한 자료는 액상식품의 품질관리나 가공분야에서 필수적으로 요구되고 있다. 액상식품의 유동특성은 성분물질의 분자구조, 고형분의 농도, pH, 이온강도, 온도 및 전단속도(shear rate) 등과 같은 요인들에 의해 영향을 받으므로<sup>(3)</sup>, 액체식품의 가공 시스템을 개발하기 위해서는 액상식품의 종류에 따라 이들 요인들의 영향을 조사해야 한다. 일반적으로 액체의 농도와 온도가 액체식품의 유동특성에 큰 영향을 미치므로 액상식품의 점도에 미치는 농도 및 온도의 영향에 관한 연구가 주로 이루어졌다. 이러한 연구로는 과채류 주스 및 농축액<sup>(6-11)</sup>, 과채류 페이스트<sup>(12)</sup>, 퓨레<sup>(9,13,14)</sup>, 단백질용액<sup>(15)</sup>, 및 다당류용액<sup>(16-18)</sup>을 사용하여 유동특성을 조사한 연구가 수행되었다.

반면에 최근 인공합성색소의 인체에 대한 안전성 문제가

제기됨에 따라 천연식용색소에 대한 요구가 늘고 있는데, 천연식용색소는 액상이나 분말 또는 플레이크 등 다양한 형태로 이용되고 있으나 일반적으로 농축액 형태로 이용되고 있다. 이러한 천연식용색소는 색소원으로부터 색소를 추출하고 분리 정제한 후 농축하는 공정을 거치기 때문에 이를 공정의 설계나 평가를 위하여 다른 액체식품과 마찬가지로 색소추출액의 유동특성에 관한 자료가 필수적이다. 그런데 색소추출액의 유동특성에 관한 연구로는 Roselle 추출액의 유동특성에 관한 연구<sup>(19)</sup>가 있을 뿐이다. 본 연구에서는 최근에 새로운 anthocyanin의 색소원으로 가능성이 제시된 꽃양배추색소<sup>(20,21)</sup> 추출액의 점도에 미치는 색소추출액의 농도 및 온도의 영향을 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

색소추출용 시료는 목포대학교 원예실습농장에서 1999년 8월에 모종을 심어 재배한 꽃양배추(*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)를 동년 12월에 수확하여 사용하였다.

#### 색소의 추출 및 농축

꽃양배추로부터 색소의 추출은 이 등의 방법<sup>(21)</sup>에 따라 세절한 꽃양배추의 엽신 부분 25 g에 대하여 20배 부피의 용매(0.8% 구연산을 함유한 10% 일코올용액)를 사용하여 20°C에서 정지상태로 24시간 동안 추출한 후 색소추출액을 분리

Corresponding author: Jong-Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorimri, Chungkye, Muan, Chonnam 534-729, Korea  
 Tel : 061-450-2423  
 Fax : 061-454-1521  
 E-mail : jw.rhim@chungkye.mokpo.ac.kr

하여 Whatman No. 1 여과지를 사용하여 1차 여과하고, membrane filter(pore size: 0.45 μm)를 사용하여 2차 여과하여 조색소액을 얻었다. 이 색소액을 회전진공농축기(Re 111, Büchi, Switzerland)로 감압 농축하여 가용성고형분 함량을 1, 5, 15, 25, 35, 45, 55 및 65%로 조절한 색소액을 시료로 사용하였다. 색소농축액의 고형분 함량은 105°C에서 건조법을 사용하여 측정하였다.

### 점도 측정

색소용액의 점도는 컴퓨터가 부착된 원뿔형 회전점도계(DV-II+ Viscometer, Brookfield Eng. Labs Inc., USA)와 spindle type 21SD를 사용하여 20, 30, 40 및 50°C의 온도에서 측정하였다. 순환용 항온수조를 사용하여 온도를 일정하게 유지시킨 점도측정용 cell에 시료 8 mL를 충진하여 온도가 평형에 이를 때까지 약 5분 정도 기다린 후 rotor의 속도를 0.2부터 200 rpm까지 점차 증가시키면서 전단응력(shear stress;  $\tau$ )과 전단속도 (shear rate;  $\dot{\gamma}$ )를 측정하였으며, 이 때 전단속도는 색소액의 농도에 따라 4.65-186 s<sup>-1</sup>이었다.

### 결과 및 고찰

#### 유동특성

꽃양배추색소 농축액의 유동특성을 각기 다른 농도와 온도에서 측정하여 전단응력(shear stress)과 전단속도(shear rate) 사이의 관계를 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같았다. Fig. 1에는 편의상 35% 용액에 대한 결과만을 표시하였다. 다른 농도의 용액에서도 Fig. 1과 같은 형태의 직선군이 얻어져, 꽃양배추색소 농축액의 유동특성은 다음과 같은 단순 지수법칙(power law model)에 따라 표시할 수 있음을 알 수 있다.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

여기에서  $\tau$ 는 전단응력 (shear stress; Pa),  $\dot{\gamma}$ 는 전단속도 (shear rate; s<sup>-1</sup>), K는 색소용액의 점조도지수(consistency index; Pa·s<sup>n</sup>), n은 유동거동지수(flow behavior index; dimensionless)를 나타낸다. Hassan과 Hobani<sup>(19)</sup>도 Roselle 추출액의

유동거동을 power law model을 사용하여 해석하였으며, 이 외에도 청정과일주스의 유동거동에 대해 power law model을 적용하여 설명할 수 있음이 보고된 바 있다<sup>(3,22)</sup>.

꽃양배추색소 농축액의 점조도지수(K)와 유동거동지수(n)를 power law model을 적용하여 결정하여 Table 1에 표시하였다. 모든 농도와 온도에서 결정된 꽃양배추색소 농축액의 유동거동지수는 1에 근접하기는 하나 전반적으로 1보다 적은 값을 나타냈다. 이는 꽃양배추색소 추출액의 유동특성이 용액의 농도 및 온도에 따라 Newtonian fluid의 거동 및 의 가소성 거동을 나타냄을 의미한다. 꽃양배추색소 농축액의 점조도지수는 일반적인 액체의 유동특성에서 관찰되는 바와 같이 용액의 농도가 증가할수록 증가하였으며, 온도가 증가 할수록 감소하였다. 반면에 유동거동지수는 용액의 농도와 온도에 대하여 뚜렷한 경향을 보이지는 않았으나, 대체적으로 농축 정도가 중간범위인 15-45%에서 유동거동지수값이 증가하여 뉴튼성유체(Newtonian fluid)의 특성에 접근하였으며, 고농도에서는 유동거동지수가 뚜렷하게 감소하였다. 또한 같은 농도에서는 온도가 증가할수록 유동거동지수가 증가하였다. 이러한 현상은 Roselle 추출액의 유동특성에서도

Table 1. Flow behavior parameters as a function of solid concentration and temperature of red flower cabbage pigment solution

Solid conc. (%)	Temp. (°C)	n	K (Pa·s <sup>n</sup> )	r <sup>2</sup>
1	20	0.932	0.016	0.98
	30	0.929	0.014	0.99
	40	0.928	0.013	0.99
	50	0.935	0.011	0.99
5	20	0.910	0.021	0.98
	30	0.952	0.014	0.98
	40	0.993	0.010	0.99
	50	0.999	0.008	0.99
15	20	0.996	0.022	0.99
	30	0.990	0.016	0.99
	40	0.987	0.013	0.99
	50	0.999	0.010	0.99
25	20	0.982	0.050	0.99
	30	0.992	0.031	0.99
	40	0.981	0.023	0.99
	50	0.977	0.017	0.99
35	20	0.980	0.208	0.99
	30	0.998	0.126	0.99
	40	0.998	0.088	0.99
	50	0.998	0.063	0.99
45	20	0.942	1.370	0.99
	30	0.968	0.718	0.99
	40	0.968	0.454	0.99
	50	0.976	0.291	0.99
55	20	0.864	32.525	0.99
	30	0.841	16.109	0.99
	40	0.932	6.210	0.99
	50	0.909	3.611	0.99

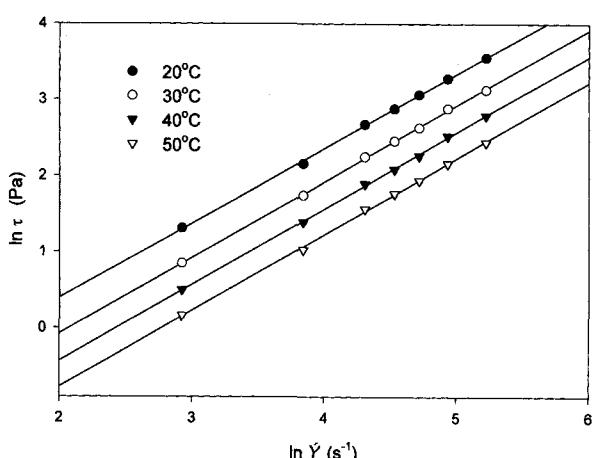


Fig. 1. Shear stress as a function of shear rate and temperature for the flow of red flower cabbage pigment solution with 35% soluble solid

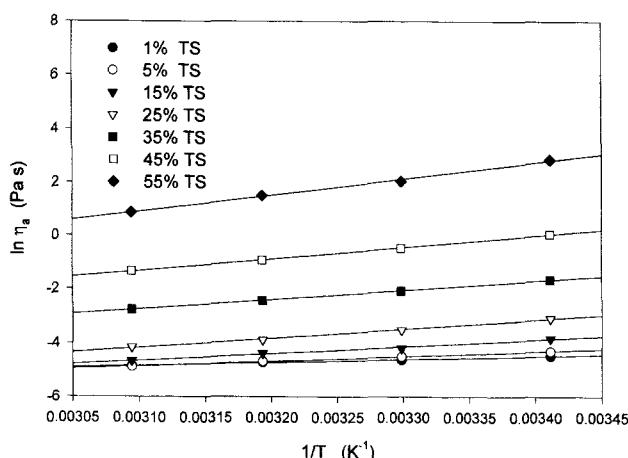


Fig. 2. Temperature dependency of apparent viscosities for the flow of red flower cabbage pigment solutions determined at shear rate of  $100\text{ s}^{-1}$

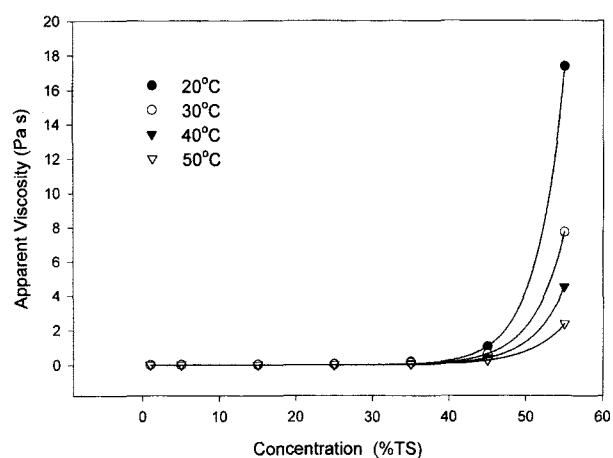


Fig. 3. Apparent viscosity of red flower cabbage pigment solution as function of solid concentration and temperature determined at the shear rate of  $100\text{ s}^{-1}$

관찰된 바 있다<sup>(19)</sup>.

### 겉보기점도에 대한 온도의 영향

비뉴تون성유체(non-Newtonian fluid)의 점도는 전단속도에 따라 달라지므로 어떤 일정한 전단속도에서 측정한 점도를 겉보기점도(apparent viscosity;  $\eta_a$ )라고 하며, power law model을 따르는 액체의 일정한 온도와 전단속도에서 용액의 겉보기 점도는 다음 식으로부터 결정할 수 있다<sup>(1)</sup>.

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

일반적으로 용액의 점도는 흐름에 대한 저항성을 표시하는 것으로 분자간에 작용하는 힘이나 용매와 용질간의 상호작용에 의해 영향을 받게 되는데 이러한 힘들은 용액의 농도나 온도에 따라 변하게 된다. 용액의 온도가 증가하게 되면 분자의 내부에너지가 증가하고, 가열팽창에 의해 분자간의 거리가 증가하게 되므로 용액의 점도가 감소하게 된다<sup>(4,23)</sup>. 액체의 점도에 대한 온도의 영향은 다음과 같은 Arrhenius식으로 표시될 수 있음이 알려져 있다<sup>(8,19,23)</sup>.

$$\eta_a = B \exp(Ea/RT)$$

전단속도  $100\text{ s}^{-1}$ 에서 결정한 꽃양배추색소용액의 겉보기 점도를 Arrhenius식에 따라 도시한 결과 Fig. 2에 보인 바와 같이 모든 농도의 용액이 측정한 온도범위에서 직선적인 관계를 나타내어 꽃양배추색소 농축액의 겉보기점도의 온도에

대한 변화를 Arrhenius식으로 표시할 수 있음을 알 수 있었다. 이들 직선식으로부터 용액의 흐름에 대한 활성화에너지( $Ea$ )와 지수앞인자( $B$ )를 결정할 수 있다. 같은 방법으로 전단속도 50 및  $100\text{ s}^{-1}$ 에서 이들 kinetic 상수들을 결정하여 Table 2에 표시하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 꽃양배추색소용액의 흐름에 대한 활성화에너지는 용액의 농도가 증가할수록 증가하며, 같은 농도의 용액에서는 전단속도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Hassan과 Hobani<sup>(19)</sup>도 Roselle추출액에 대해 보고한 결과와 잘 일치하고 있다.

### Kinetic Compensation 효과

Table 2에 나타난 꽃양배추색소용액의 흐름에 대한 Kinetic 상수들을 살펴보면 각 전단속도에서 측정된 활성화에너지( $Ea$ )는 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하고 있는데, 지수앞인자( $B$ ) 역시 활성화에너지의 변화에 따라 그 값이 변화하고 있다. 자세히 살펴보면 이러한 변화는 무질서하게 변화하는 것이 아니라 서로 상관이 있음을 알 수 있는데, 이들 사이의 관계는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 활성화에너지가 증가함에 따라 지수앞인자가 직선적으로 감소하는 양상을 보이고 있다. 일반적으로 같은 계열의 반응에서 pH, 농도, 촉매의 사용 등과 같은 반응조건이 달라지면 그 반응의 활성화에너지값이 변하게 되는데, 이 때 지수앞인자도 함께 변하며 이들 사이에는 직선적인 관계, 즉, 활성화에너지 값이 커

Table 2. Kinetic parameters for flow of red flower cabbage pigment solutions determined at three different shear rates

Solid conc. (%)	$\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$			$\dot{\gamma} = 100\text{ s}^{-1}$		
	B(Pa · s <sup>n</sup> )	Ea(KJ/mol)	$r^2$	B(Pa · s <sup>n</sup> )	Ea(KJ/mol)	$r^2$
1	$2.5 \times 10^{-4}$	9.43	0.99	$2.4 \times 10^{-4}$	9.40	0.99
5	$1.7 \times 10^{-5}$	16.52	0.99	$3.1 \times 10^{-5}$	14.81	0.99
15	$3.6 \times 10^{-6}$	21.20	0.98	$3.6 \times 10^{-6}$	21.17	0.98
25	$4.5 \times 10^{-7}$	28.32	0.99	$4.2 \times 10^{-7}$	28.20	0.99
35	$1.1 \times 10^{-8}$	29.50	0.99	$1.2 \times 10^{-6}$	29.20	0.99
45	$2.6 \times 10^{-7}$	37.16	0.99	$3.1 \times 10^{-7}$	36.60	0.99
55	$8.3 \times 10^{-9}$	52.48	0.99	$1.2 \times 10^{-8}$	51.24	0.99

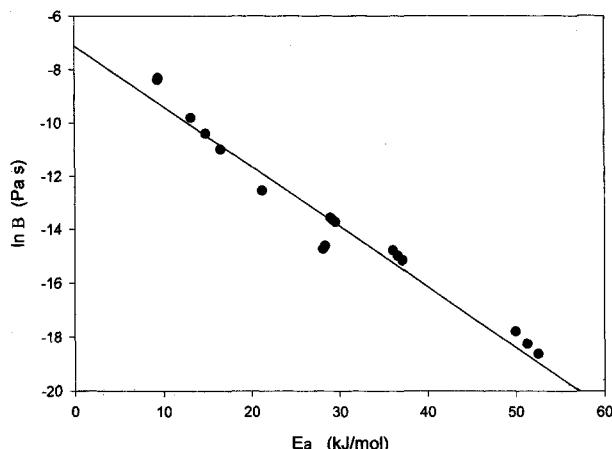


Fig. 4. Kinetic compensation effect between activation energy ( $E_a$ ) and pre-exponential factor ( $h_0$ ) for the apparent viscosity of red flower cabbage pigment solution

짐에 따라 지수앞인자 값도 증가하여 이를 사이에 직선적인 관계가 관찰되고 있는데 이를 kinetic compensation 효과라고 한다<sup>(25,26)</sup>. 본 연구 결과에서도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 용액의 흐름에 대한 활성화에너지와 지수앞인자 사이에 직선적인 관계가 성립하고 있으나, 일반적으로 알려진 kinetic compensation 효과와는 달리 활성화에너지가 증가할수록 지수앞인자가 감소하고 있다. 이는 일반화학반응과는 달리 액체의 점도가 온도가 증가할수록 감소하는데 기인하며, 이는 Cepeda와 Villaran<sup>(27)</sup>이 돌능금(*Malus floribunda*) 주스의 농도를 달리하여 활성화에너지와 지수앞인자 값을 조사한 결과에서도 같은 현상을 발견할 수 있다.

### 농도의 영향

전단속도 100 s<sup>-1</sup>에서 측정한 꽃양배추색소용액의 겉보기 점도의 용액의 농도에 대한 영향을 조사한 결과 Fig. 3에 표시한 바와 같았다. 각 온도에서 측정한 꽃양배추색소용액의 겉보기점도는 용액의 농도가 35%까지는 농도나 온도에 관계없이 거의 같은 값을 나타냈으나 35% 이상에서는 지수함수적으로 증가하였으며, 그 증가정도는 온도가 감소할수록 크게 나타났다. Saravacos와 Kostaropoulos<sup>(1)</sup>는 과채류주스의 점도는 가용성고형분의 함량이 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하며 온도가 증가함에 따라 급격하게 감소한다고 하였다. 이러한 현상은 Roselle 추출액<sup>(19)</sup>과 사과주스<sup>(8,24)</sup>, 배주스<sup>(24)</sup> 및 복숭아주스<sup>(6)</sup> 등의 유동특성에 관한 연구결과에서도 밝혀진 바 있다.

꽃양배추색소용액의 겉보기점도에 대한 색소용액의 농도 및 온도의 영향을 살펴보기 위해 전단속도 100 s<sup>-1</sup>에서 측정한 꽃양배추색소용액의 겉보기점도와 용액의 농도 및 온도와의 관계를 Fig. 4에 3차원의 그래프로 표시하였다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 꽃양배추색소용액의 겉보기 점도는 용액의 농도가 증가할수록 증가하고, 용액의 온도가 증가할수록 감소하는 모습을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Cepeda와 Villaran<sup>(27)</sup>이 돌능금주스의 점도에 대한 주스의 농도와 온도의 영향에 대해 조사한 결과와 잘 일치하고 있다. 꽃양배추색소액의 겉보기 점도에 대한 용액의 농도와 온도의 영

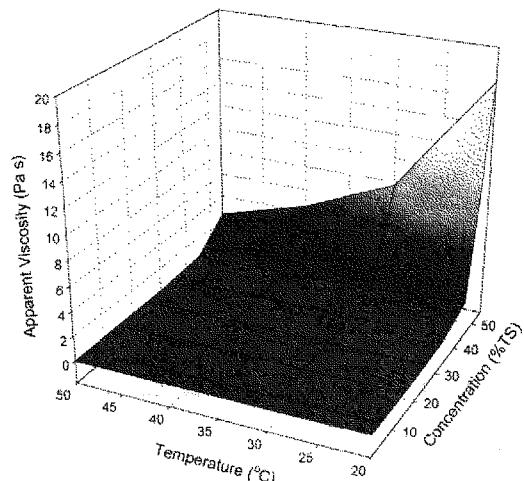


Fig. 5. response surface representing the effect of temperature and soluble solids on the apparent viscosity of red flower cabbage pigment solution determined at shear rate of 100 s<sup>-1</sup>

향에 대하여 Cepeda와 Villaran<sup>(27)</sup>이 제안한 모델식을 바탕으로 SAS 통계 패키지<sup>(28)</sup>를 사용하여 non-linear regression을 실시한 결과 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\ln \eta_a = 6.11 - 3103.94(1/T) - 0.03 C \quad (R = 0.95)$$

여기에서  $\eta_a$ 는 용액의 겉보기 점도, T는 절대온도, 그리고 C는 용액의 농도를 의미한다. 이 식의 regression coefficient는 0.95로서 다소 낮은 점은 있으나 용액의 이송 및 가공장치를 설계할 때 온도와 농도에 따른 점도의 예측식으로 사용될 수 있을 것이다.

### 요약

꽃양배추색소추출액의 농도를 1-65%로 조절하여 그 유동 특성을 원뿔형 회전점도계를 사용하여 20-50°C의 온도범위에서 조사하였다. 꽃양배추색소추출액의 유동특성은 단순 power law model을 사용하여 설명할 수 있었다. 실험범위 내에서 꽃양배추색소추출액의 유동거동지수(n)와 점조도지수(K)는 각각 0.841-0.998 및 0.008-31.525 Pa · s<sup>n</sup>의 값을 나타냈다. 겉보기점도의 온도의존성은 Arrhenius식에 의해 결정할 수 있었으며, 활성화에너지에는 용액의 농도와 전단속도에 따라 9.36-52.48 kJ/mol의 값을 나타냈다. 전단속도 100 s<sup>-1</sup>에서 측정한 겉보기점도에 대한 용액의 농도와 온도의 영향을 다음과 같은 단일지수모델식으로 표시할 수 있었다;  $\ln \eta_a = 6.11 - 3103.94(1/T) - 0.03 C$ .

### 문헌

- Saravacos, G.D. and Kostaropoulos, A.E. Transport properties in processing of fruits and vegetables. Food Technol. 49(9): 99-104 (1995)
- Rha, C. Rheology of fluid foods. Food Technol. 32(7): 77-82 (1978)
- Rao, M.A. Rheology of liquid foods-A review. J. Texture Stud. 8: 135-168 (1977)
- Holdsworth, S.D. Applicability of rheological models to the inter-

- pretation of flow and processing behavior of fluid food products. *J. Texture Stud.* 2: 393-418 (1971)
5. Cepeda, E. and Villaran, M.C. Density and viscosity of *Malus floribunda* juice as a function of concentration and temperature. *J. Food Eng.* 41: 103-107 (1999)
  6. Ibarz, A., Gonzalez, C., Esplugas, S. and Vicente, M. Rheology of clarified fruit juices. I: Peach juices. *J. Food Eng.* 15: 49-61 (1992)
  7. Ibarz, A., Pagan, J. and Miguelanz, R. Rheology of clarified fruit juices. II: Blackcurrant juices. *J. Food Eng.* 15: 63-73 (1992)
  8. Rao, M.A., Cooley, H.J. and Vitali, A.A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technol.* 38(3): 113-119 (1984)
  9. Vitali, A.A. and Rao, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Effect of temperature and concentration. *J. Food Sci.* 49: 882-888 (1984)
  10. Rao, M.A., Bourne, M.C. and Cooley, H.J. Flow properties of tomato concentrates. *J. Texture Stud.* 12: 521-529 (1981)
  11. Harper, J.C. and El Sahrigi, A.F. Viscometric behavior of tomato concentrates. *J. Food Sci.* 30: 470-476 (1965)
  12. Wang, F. and Meisen, A. Flow properties of canola seed pastes. *J. Food Sci.* 59: 1091-1095 (1994)
  13. 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)
  14. Harper, J.C. Viscometric behavior in relation to evaporation of fruit purees. *Food Technol.* 14: 557-561 (1960)
  15. Liu, L.H. and Hung, T.V. Flow properties of chickpea proteins. *J. Food Sci.* 63: 229-233 (1998)
  16. Speers, R.A. and Tung, M.A. Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. *J. Food Sci.* 51: 96-98, 103 (1986)
  17. Walter, R.H. and Sherman, R.M. Flow profiles of aqueous dispersed pectins. *J. Food Sci.* 49: 67-69 (1984)
  18. Rao, M.A., Walter, R.H. and Cooley, H.J. Effect of heat treatment on the flow properties of aqueous guar gum and sodium carboxymethylcellulose (CMC) solutions. *J. Food Sci.* 46: 896-899, 902 (1981)
  19. Hassan, B.H. and Hobani, A.I. Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. *J. Food Eng.* 35: 459-470 (1998)
  20. Lee, H.H., Lee, J.W. and Rhim, J.W. Characteristics of anthocyanins from various fruits and vegetables. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.* 7: 285-290 (2000)
  21. Lee, J.W., Lee, H.H. and Rhim, J.W. Extraction characteristics of red flower cabbage pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 33: 149-152 (2001)
  22. Ibarz, A. and Pagan, J. Rheology of raspberry juices. *J. Food Eng.* 6: 269-289 (1987)
  23. Constenla, D.T., Lozano, J.E. and Crapiste, G.H. Thermophysical properties of clarified juice as a function of concentration and temperature. *J. Food Sci.* 54: 663-668 (1989)
  24. Ibarz, A., Vicente, M. and Graell, J. Rheological behavior of apple juice and pear juice and their concentrates. *J. Food Eng.* 6: 257-267 (1987)
  25. Rhim, J.W., Jones, V.A. and Swartzel, K.R. Kinetic compensation effect in the heat denaturation of whey protein. *J. Food Sci.* 55: 589-590, 592 (1990)
  26. Ozilgen, S. and Ozilgen, M. Kinetic compensation relations: Tools for design in desperation. *J. Food Eng.* 29: 387-397 (1996)
  27. Cepeda, E. and Villaran, M.C. Density and viscosity of *Malus floribunda* juice as a function of concentration and temperature. *J. Food Eng.* 41: 103-107 (1999)
  28. SAS Institute. *SAS User's Guide: Statistics, version 6.0.* Cary: SAS Institute Inc. NC. USA.

(2001년 2월 5일 접수)