

## 자색고구마 anthocyanin 색소의 대량추출 및 농축

임중환\* · 이장욱 · 조재선<sup>1</sup> · 여경목<sup>2</sup>  
목포대학교 식품공학과 및 식품산업기술연구센터  
<sup>1</sup>경희대학교 식품공학과, <sup>2</sup>(주) S&D

### Pilot Plant Scale Extraction and Concentration of Purple-Fleshed Sweet Potato Anthocyanin Pigment

Jong-Whan Rhim\*, Jang-Wook Lee, Jae-Sun Jo<sup>1</sup> and Kyeong-Mok Yeo<sup>2</sup>

Department of Food Engineering and Food Industrial Technology Research Center, Mokpo National University  
<sup>1</sup>Department of Food Engineering, Kyung-Hee University, <sup>2</sup>S&D Co., Ltd.

Performance of pilot plant scale extraction and concentration of purple-fleshed sweet potato anthocyanin pigment was tested and the characteristics of pigment extracts and concentrates were investigated. Fifty kilograms of purple-fleshed sweet potato was extracted with 500 L of 1% citric acid in 20% ethanol. As a whole, extraction pattern of the large scale extraction was similar to that of the laboratory scale extraction. The extracted pigment solution was filtered twice with a bag filter and a winding type microfilter and the filtrate was concentrated by a large scale vacuum evaporator at 40°C and 600 mmHg vac. The mean values of total optical density (TOD) of the extract and the concentrate were 6.53 and 120.45, respectively. Browning index (BI) and Degradation index (DI) of extract were 5.86 and 1.55 and those of concentrate were 5.89 and 1.56, respectively, which indicated that the pigments were not changed or degraded through the extraction and concentration process.

**Key words:** purple-fleshed sweet potato, anthocyanin pigment, pilot plant scale, extraction, concentration

### 서 론

최근에 일반 소비자들의 식품에 대한 취향이 건강지향적이고, 천연지향적이 되면서 안전한 식품에 대한 요구가 높아지고 있다. 이에 따라 식품의 착색제로 널리 사용되어온 인공합성색소의 안전성 문제가 대두되면서 천연식용색소에 대한 요구가 증대되고 있다<sup>(1)</sup>. 천연식용색소 중 가장 널리 사용되고 있는 것으로 붉은 색 계통의 anthocyanin 색소가 있는데, anthocyanin의 색소원으로 cranberry<sup>(2)</sup>, strawberry, black-current<sup>(3,4)</sup>, cherry<sup>(5)</sup>, red radish<sup>(6,7)</sup>, purple-fleshed sweet potato<sup>(8,9)</sup>, redfleshed potato<sup>(10,11)</sup> 등에 대한 연구가 수행된 바 있다. 그러나 현재는 포도껍질<sup>(12)</sup>과 적양배추<sup>(13,14)</sup>에서 얻어지는 anthocyanin이 상업적으로 이용되고 있을 뿐이다. Anthocyanin 색소원이 다양함에도 불구하고 포도껍질이나 적양배추와 같은 일부 색소원 만이 상업적으로 이용되고 있는 이유는 원료의 가격이나 색소의 함량과 같은 색소원의 경제성

뿐만 아니라 색소원에 따라 색소의 추출특성과 색소의 안정성 등이 다르기 때문이다.

그런데 최근에 국내에 보급되고 있는 자색고구마(*Ipomoea batatas* L.)는 재배가 용이하고 값이 저렴할 뿐만 아니라 색소함량이 다른 색소원에 비해 높은 것으로 알려져 있으며, 또한 자색고구마의 anthocyanin 색소는 peonidin의 기본구조에 ferulic acid와 caffeic acid가 diacylation된 구조를 갖고 있어 매우 안정한 형태의 색소로서 새로운 anthocyanin의 색소원으로서 이용가능성이 높음이 알려졌다<sup>(15-19)</sup>. 그런데 이들 결과는 실험실적인 규모로 조사된 것으로 자색고구마 anthocyanin 색소의 산업화를 위해서는 자색고구마로부터 anthocyanin 색소의 추출, 여과, 농축 등의 일련의 과정에 대한 대규모의 scale-up test가 필수적으로 요구된다.

본 연구에서는 자색고구마로부터 anthocyanin 색소생산의 산업화를 위한 연구의 일환으로 자색고구마로부터 anthocyanin 색소를 대량으로 추출하고 농축하면서 anthocyanin 색소의 추출정도와 변색정도를 조사하여 자색고구마로부터 anthocyanin 색소의 산업적인 생산의 가능성을 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 자색고구마

전남 해남의 농가에서 재배하여 2000년 11월에 수확한 자

\*Corresponding author: Jong-Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorimri, Chungkyemyon, Muangun, Chonnam 534-729, Korea  
Tel: 82-61-450-2423  
Fax: 82-61-454-1521  
E-mail: jwrhim@chungkye.mokpo.ac.kr

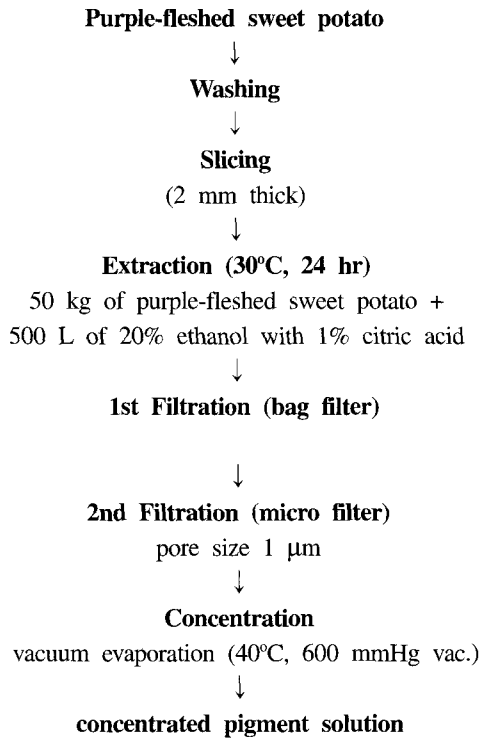


Fig. 1. Schematic diagram for large scale production of purple-fleshed sweet potato anthocyanin pigment.

색고구마를 온도 13°C, 상대습도 85%의 저장고에 저장하면서 시료로 사용하였다.

**추출 및 농축**

자색고구마로부터 anthocyanin색소를 추출하고 농축색소액을 제조하는 공정을 Fig. 1에 표시하였다. 먼저 자색고구마를 수세하여 표면에 묻은 흙을 제거하고 양 끝단을 제거한 후 야채절단기(Yongwoo Precision Co., Ltd.)를 사용하여 두께가 약 2 mm정도 되게 절단하여 추출용 시료로 사용하였다. 먼저 추출용매 500 L를 바닥에 스테인레스 스틸제의 다공성 철판이 깔린 1000 L 용량의 추출탱크(Korea Sanitary Eng., Co.)에 넣은 후 시료 50 kg을 2 kg 들이 나일론 그물망에 나누어 담아 탱크내의 추출용매에 잠기도록 충전하였다. 추출용매는 1% citric acid를 첨가한 20% ethanol용액을 사용하였으며<sup>(20)</sup>, 추출용매의 균일한 혼합과 추출효율의 증진을 위하여 순환펌프를 사용하여 가끔 탱크내의 추출용매를 순환시켰다. 추출탱크에 부착된 이중 재킷에 스팀을 사용하여 탱크 내부의 온도가 30°C로 유지하면서 24시간 동안 추출하였으며, 일정시간 간격으로 추출탱크의 상부에서 색소추출액 시료를 채취하였다. 채취한 색소추출용액 시료는 membrane filter(pore size; 0.8 µm)로 여과한 후 색소의 추출정도를 총흡광도 값(total optical density; TOD)을 측정하여 조사하였다. 추출이 끝난 후에는 색소추출액을 분리하여 일단 저장탱크로 이송한 후, 색소추출액에 함유된 이물질을 제거하기 위하여 두 단계의 여과를 실시하였다. 먼저 pore size가 1 µm인 bag filter(PIPE01, Felt & Filter, USA)로 1차 조여과를 한 후 다시 pore size가 1 µm인 winding type의 microfil-

ter(CSW-1, Chungsoo Technofil Co.)로 2차 여과하였다. 여과된 색소액은 500 L 규모의 진공농축기(Korea Sanitary Eng., Co.)를 사용하여 600 mmHg 진공 하에서 약 40°C로 가열하면서 추출액의 최종 부피가 약 25 L가 되도록 농축하였다. 대량추출실험은 3회 반복 실시하였다. 대량추출장치의 성능을 확인하기 위하여 실험실규모에서 소량의 고구마 시료(50 g)를 500 mL의 추출용매를 사용하여 30°C에서 추출하면서 대량추출에서와 같은 시간 간격으로 시료를 취하여 색소추출효과를 비교하였다.

**총흡광도값 및 색소 추출율**

추출된 색소 및 농축색소액의 색소의 함량을 총흡광도값(total optical density; TOD)을 사용하여 측정하였는데, 이를 위해 색소액을 적절한 농도로 희석하여 spectrophotometer (8452A, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 자색고구마색소의 최대흡광파장(λ<sub>max</sub>)을 나타내는 530 nm에서 흡광도를 측정한 후, 여기에 희석배수를 곱하여 총흡광도값으로 표시하였다<sup>(20)</sup>. TOD는 색소액이 갖는 전체흡광도로서 색소추출액의 색소함량을 표시하는 지표로 사용하였다<sup>(1,20)</sup>. 색소의 추출율은 고구마시료에 대해 10배 부피의 1% citric acid를 함유한 20% ethanol용매로 30°C에서 완전하게 색소를 추출하였을 때의 TOD 값인 7<sup>(20)</sup>에 대한 추출액의 TOD값의 백분율로 표시하였다.

**색소의 갈변도 및 파괴도**

색소용액의 갈변도(browning index; BI)는 다음과 같이 두 가지의 파장에서 측정한 흡광도 값의 비로 표시하였다<sup>(21,22)</sup>.

$$BI = A_{530 \text{ nm}} / A_{420 \text{ nm}}$$

여기에서 530 nm는 자색고구마 색소의 최대 흡광도를 나타내는 파장이고, 420 nm는 갈색도를 나타내는 흡수파장이다. 따라서 색소의 갈변이 진행될수록 BI 값이 감소하게 된다.

Degradation Index(DI)는 Fuleki와 Francis의 방법<sup>(23)</sup>에 따라 색소액을 pH 1.0 완충용액(0.2 N KCl : 0.2 N HCl = 25 : 67)과 pH 4.5 완충용액(1 N Sodium acetate : 1 N HCl : water = 100 : 60 : 90)을 사용하여 적정 흡광도가 되도록 희석한 후 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$DI = A_{\text{pH } 1.0} / (A_{\text{pH } 1.0} - A_{\text{pH } 4.5})$$

여기에서 A<sub>pH 1.0</sub>은 pH 1.0에서의 흡광도 값, A<sub>pH 4.5</sub>는 pH 4.5에서의 흡광도 값을 나타낸다.

**고형분 함량 및 pH**

색소추출액 및 농축액의 가용성고형분 함량은 굴절당도계(ATC-1, ATAGO, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 총고형분 함량은 채취된 시료를 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 고형분의 함량을 측정하였고, pH는 pH meter (920A, Orion, USA)를 사용하여 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**색소의 대량추출 및 농축**

1% citric acid를 첨가한 20% ethanol 용액을 사용하여 자

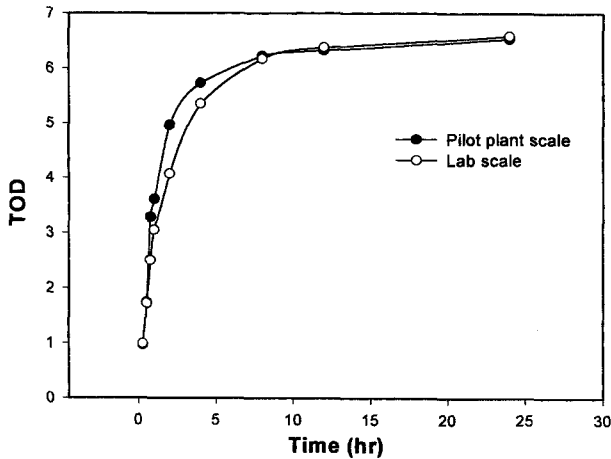


Fig. 2. Typical pattern of the extraction of anthocyanin pigment from purple-fleshed sweet potato.

색고구마색소를 추출한 결과는 Fig. 2에 나타난 결과와 같았다. 실험실규모의 추출은 50 g의 자색고구마에 500 mL의 용매로 추출한 결과이고, pilot plant규모의 추출은 실험실규모의 1000배인 50 kg의 원료에 500 L의 용매를 사용하여 추출한 결과이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 대형추출의 경우도 소규모의 추출 시와 유사한 경향을 보이며 추출됨을 알 수 있었다. 두 경우 모두 초기 8시간까지는 추출율이 급격하게 증가하다가 이후로 점차 감소하여 추출 12시간 정도에서 TOD 값이 평형치에 접근하였다. 초기에는 대형추출의 경우가 실험실규모의 추출보다 추출속도가 더 빠르게 증가하였으나 약 8시간 후에는 같은 정도의 추출효과를 나타냈으며 24시간 추출 후의 TOD값은 실험실규모의 추출에서 약 6.6, pilot plant 규모의 추출에서 약 6.5로 큰 차이가 없었다. 이러한 결과로 보아 자색고구마색소의 산업적인 생산을 위해서는 8시간 정도 추출하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

추출액을 회수하여 여과한 후 부피가 약 25 L가 되도록 감압농축시켜 색소액의 특성을 조사한 결과를 Table 1에 표시하였다. 추출과 농축은 3번 반복하여 각각의 결과를 평균값으로 나타냈다. 색소추출액의 TOD는  $6.53 \pm 0.50$ 으로서 회수 가능한 색소의 최대 TOD를 7<sup>(20)</sup>이라 했을 때 회수율은  $93.3 \pm 7.2\%$ 이었다.

회수된 색소추출액의 양은 조사할 수 없었으나 초기에 사용한 색소추출용매 500 L를 최종 농축액이 25 L가 되도록 농축한 결과 색소농축액의 TOD는  $120.45 \pm 7.28$ 이었으며, 이를 추출액의 TOD로 나누어 농축배수를 계산한 결과 실제 농축배수는  $18.46 \pm 0.38$ 배이었다. 최종농축액 25 L에 실제 농축배수인 18.46을 곱하면 회수된 색소추출액이 약 461 L임을 알 수 있는데, 결과적으로 손실된 색소추출액의 양이 약 39 L임을 알 수 있다. 이는 추출기에서 여과기를 거쳐 농축기로 이송되는 과정 및 농축기에서 색소액이 전량 회수되지 못하기 때문인데, 이러한 공정라인의 dead space에 의한 손실은 산업적인 생산 시에는 연속적인 사용에 의해 회수가 가능할 것으로 생각된다.

색소추출액의 총고형물함량이  $1.50 \pm 0.01\%$ 인데 비해 농축액의 총고형분 함량은  $23.97 \pm 0.31\%$ 로서 고형분 함량 기준

Table 1. Characteristics of the purple-fleshed sweet potato anthocyanin pigment extract and concentrate

	Extract	Concentrate
TOD	$6.53 \pm 0.50$	$120.45 \pm 7.28$
Total solids (%)	$1.50 \pm 0.01$	$23.97 \pm 0.31$
Soluble solids (°Brix)	$7.7 \pm 0.1$	$25.8 \pm 0.7$
pH	$2.94 \pm 0.01$	$2.49 \pm 0.03$
BI	$5.86 \pm 0.06$	$5.89 \pm 0.12$
DI	$1.55 \pm 0.03$	$1.56 \pm 0.00$

으로 약 16배가 농축되어 TOD값을 기준으로 계산한 농축비 18.46에 비해 다소 적은 값을 나타냈는데 이는 색소추출용매에 들어 있는 구연산에 기인하는 것으로 생각된다. 이는 색소액의 가용성 고형분 함량과 pH의 변화에서도 알 수 있는데, 굴절당도계로 측정된 색소추출액의 가용성 고형분 함량이 7.7 °Brix로서 다소 높은 값을 보이는 것은 색소추출액에 구연산을 함유하기 때문으로 추출용매로 사용한 1% 구연산을 함유한 20% 알코올용액의 가용성고형분 함량은 7.2 °Brix였다. 총고형물기준으로 계산한 농축배수가 16배인데 비해 가용성고형분을 기준으로 계산한 농축배수가 3.4배로 낮은 이유는 농축 중에 구연산도 함께 농축되었기 때문이다. 또한 추출액의 가용성고형분의 함량이 추출용매의 가용성 고형분의 함량에 비해 0.5 °Brix의 적은 차이를 보이는 이유는 추출 중에 구연산이 일부 고구마에 흡착되었기 때문이다. 실제로 고구마추출박을 건조하여 분말화하였을 때 고구마분말에서 강한 신맛이 났는데, 이는 구연산이 고구마박에 흡착되었다는 증거이다. 추출액의 pH는 추출액이 2.94인 반면 농축 후에는 2.49로 다소 낮아졌는데, 이 역시 농축과정에서 구연산의 농도가 증가하였기 때문으로 생각된다.

#### Browning Index와 Degradation Index

색소추출액의 농축 과정 중에 색소의 품질변화정도를 BI와 DI를 이용하여 조사한 바(Table 1), 농축전의 색소추출액의 BI는  $5.86 \pm 0.06$ 이었으며 농축 후에는  $5.89 \pm 0.12$ 로서 유의적인 차이( $p < 0.05$ )가 없었다. BI는 갈색의 최대흡광파장인 420 nm에서의 흡광도 값에 대한 자색고구마 anthocyanin색소의 최대흡광파장인 530 nm에서의 흡광도값의 비율로서 가공 중에 anthocyanin 색소가 파괴되거나 갈변화가 증가하는지의 여부를 측정하는 지표이다<sup>(21,22)</sup>. 농축 전후의 색소액의 BI값에 차이가 없는 것은 농축과정 중에 자색고구마색소의 degradation product에 의한 갈변이나 sugar-amino acid에 의한 갈변현상이 없었음을 의미한다. 마찬가지로 DI도 색소추출액이  $1.55 \pm 0.03$ , 농축액이  $1.56 \pm 0.00$ 으로 농축 전후에 유의적인 차이( $p < 0.05$ )가 없었다. DI는 anthocyanin이 pH에 따라 색이 변하는 특성을 이용한 것으로 순수한 anthocyanin의 경우 일반적으로 pH 4.5에서 무색을 띠게 된다<sup>(24)</sup>. 그러나 anthocyanin 색소가 파괴되어 degradation product로서 갈색화합물이 증가하게 되면 pH 4.5에서 흡광도가 증가하게 된다<sup>(23)</sup>. Bassa와 Francis<sup>(24)</sup>에 의하면 자색고구마 anthocyanin색소는 caffeic acid 등이 acylation 되어 있어 pH 4.5에서도 변색되지 않고 색이 잔존하여 pH differential method에 의해 anthocyanin을 정량하거나 색소의 파괴 정도를 측정하는 것이 어렵다고 보

고한 바 있다. 그러나 DI를 동일한 시료끼리 비교한다면 상대적으로 차이에 의해 색소의 파괴정도를 비교할 수 있을 것으로 생각된다. Table 1의 결과에서 보는 바와 같이 농축 전후의 BI와 DI값에 차이가 없다는 것은 본 연구에서 사용한 농축조건에서는 자색고구마색소의 품질의 저하가 없음을 의미한다. Kim과 Rhim<sup>(25)</sup>은 자색고구마 색소를 진공농축시키는 과정에서 농축온도에 따른 색소의 DI 변화를 조사하였는데, 60°C에서는 DI값이 약 1.9에서 2.5까지 증가하여 색소가 파괴되었으나 40°C에서는 DI값의 변화가 거의 나타나지 않아 본 연구결과와 일치하였다.

이상의 결과에서 자색고구마 색소 추출액은 40°C 이하의 온도에서 농축하는 것이 색소의 품질에 영향을 주지 않고 대량으로 생산할 수 있음을 알 수 있다.

### 요 약

자색고구마로부터 anthocyanin색소를 대규모로 추출 및 농축하여 색소의 추출효과 및 색소액의 품질을 조사하였다. 자색고구마 원료 50 kg에 1% citric acid를 함유한 20% ethanol 용액 500 L를 가하여 추출하였으며, bag filter와 pore size 1 µm인 microfilter를 이용하여 2단계로 여과한 후 40°C, 진공도 600 mmHg에서 감압농축하였다. 전반적으로 대규모 추출시의 색소의 추출양상은 실험실규모의 소규모 추출의 경우와 유사하였다. 추출된 색소액의 TOD는 6.53이었으며, 농축액의 TOD는 120.45으로 18.45배 농축되었다. 색소추출액의 BI와 DI는 각각 5.86, 1.55이었으며 농축액의 BI와 DI는 각각 5.89, 1.56으로 농축과정 중에 색소의 변색이나 변질이 없었다. 색소추출액의 pH는 2.9이었으며 농축액의 pH는 2.5로 감소하였다.

### 감사의 글

본 연구를 지원해 준 목포대학교 식품산업기술연구센터와 중소기업청(중소기업 기술혁신개발사업)에 감사드립니다.

### 문 헌

1. Francis, F.J. Anthocyanins. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 28: 273-314 (1989)
2. Fuleki, T and Francis, F.J. Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. J. Food Sci. 33: 72-77 (1968)
3. Skrede, G., Wrolstad, R.E., Lea, P. and Enersen, G Color stability of strawberry and blackcurrent syrups. J. Food Sci. 57: 172-177 (1992)
4. Skrede, G. Color quality of blackcurrent syrups during storage evaluated by Hunter L', a', b' values. J. Food Sci. 50: 514-517 (1985)
5. Cemeroglu, B., Velioglu, S. and Isik, S. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. J. Food Sci.

- 58: 1216-1218 (1994)
6. Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. Characterization of red radish anthocyanins. J. Food Sci. 61: 322-326 (1996)
7. Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. Radish anthocyanin extract as a natural red colorant for maraschino cherries. J. Food Sci. 61: 688-694 (1996)
8. Shi, Z., Bassa, I.A., Gabriel, S.L. and Francis, F.J. Anthocyanin pigments of sweet potatoes-*Ipomoea batatas*. J. Food Sci. 57: 755-757 (1992)
9. Otake, K., Terahara, N., Saito, N. and Honda, T. Chemical structures of two anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas*. Phytochem. 31: 2127-2130 (1992)
10. Rodriguez-Saona, L.E., Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. J. Food Sci. 63: 458-465 (1998)
11. Rhim, J.W. and Kim, S.J. Characteristics and stability of anthocyanin pigment extracted from purple-fleshed potato. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 348-355 (1999)
12. Labell, F. Grapes provide brilliant red color. Food Processing 54: 88-89 (1993)
13. Murai, K. and Wilkins, D. Natural red color derived from red cabbage. Food Technol. 44(6): 131 (1990)
14. Shewfelt, R.L. and Ahmed, E.M. Anthocyanin extracted from red cabbage shows promise as coloring for dry beverage mixes. Food Development 11(5): 52, 57-59, 62 (1977)
15. Kim, S.J., Rhim, J.W., Lee, L.S. and Lee, J.S. Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 345-351 (1996)
16. Lee, L.S., Rhim, J.W., Kim, S.J. and Chung, B.C. Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 352-359 (1996)
17. 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)
18. Lee, L.S., Chang, E.J., Rhim, J.W., Ko, B.S. and Choi, S.W. Isolation and identification of anthocyanins from purple sweet potatoes. J. Food Sci. Nutr. 2: 83-88 (1997)
19. Lee, L.S., Kim, S.J. and Rhim, J.W. Analysis of anthocyanin pigments from purple-fleshed sweet potato (Jami). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 29: 555-560 (2000)
20. Lee, J.W., Lee, H.H., Rhim, J.W. and Jo, J.S. Determination of the conditions for anthocyanin extraction from purple-fleshed sweet potato. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 29: 790-795 (2000)
21. Lee, L.S. and Rhim, J.W. Thermal kinetics of color changes of purple sweet potato anthocyanin pigment. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 497-501 (1997)
22. Rhim, J.W., Nunes, R.V., Jones, V.A. and Swartzel, K.R. Kinetics of color change of grape juice generated using linearly increasing temperature. J. Food Sci. 54, 776-777 (1989)
23. Fuleki, T. and Francis, F.I. Quantitative methods for anthocyanins. 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. J. Food Sci. 33: 78-83 (1968)
24. Bassa, I. A. and Francis, F. J. Stability of anthocyanins from sweet potatoes in a model beverage. J. Food Sci. 52: 1753-1754 (1987)
25. Kim, S.J. and Rhim, J.W. Concentration of pigment extracted from purple sweet potato by nanofiltration. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 492-496 (1997)

(2001년 7월 26일 접수)