

자색고구마 Antocyanin 색소 추출액의 유동특성

이정주 · 임종환*
목포대학교 식품공학과

Flow Properties of Purple-Fleshed Sweet Potato Antocyanin Pigment Solutions

Jung-Ju Lee and Jong-Whan Rhim*
Department of Food Engineering, Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea

Abstract

Flow properties of the concentrated pigment solutions extracted from purple-fleshed sweet potatoes were determined using a cone and plate rotational viscometer for soluble solids concentration range of 25 to 65% at temperature range of 20 to 60°C. The purple-fleshed sweet potato pigment solutions exhibited Newtonian behavior. Temperature dependency for the viscosity of the solution followed the Arrhenius relationship with activation energy values between 14.23 and 43.00 kJ/mol, which increased linearly with soluble solids concentration. A relationship between viscosity, temperature and soluble solids concentration was investigated. At the same temperature, the viscosity of the concentrated pigment solutions increased exponentially as the concentration increased with higher degree of such phenomena at lower temperatures.

Key words : Purple-fleshed sweet potato, pigment solution, flow behavior, Newtonian

서 론

최근에 천연식품에 대한 소비자들의 요구의 증가와 함께 합성식용색소에 대한 사용이 점차 규제되고 있으며, 이에 따라 전세계적으로 천연식용색소의 개발에 관한 관심이 높아지고 있다(1, 2). 현재 사용이 규제되고 있는 붉은색 계통의 합성색소를 대체할 수 있는 천연식용색소 중에 anthocyanin 색소가 있는데, 이는 밝은 색상을 띠는 수용성색소로서 액상의 식품

에 대한 적용이 용이할 뿐만 아니라 항산화성 및 기타 약리작용이 있는 것으로 알려져 그 용도가 증가할 것으로 기대된다(3). Anthocyanin 색소는 각종의 과일이나 채소 등에서 발견되는 붉은색 계통의 수용성색소로서 자연 중에 약 300 종의 anthocyanin 색소가 존재하는 것으로 알려져 있다(4). 현재 anthocyanin 색소는 주로 포도주 제조 시에 부산물로 얻어지는 포도껍질로부터 추출하여 encyanin이라는 상품명으로 개발된 것과 적양배추로부터 추출한 것이 널리 사용되고 있는데(5-8), 포도과피로부터 얻은 색소는 열안정성이 우수하지 못하고, 적양배추로부터 얻은 색소는 식물에서 유래한 이취가 나는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이외에도 새로운 anthocyanin의 색

Corresponding author : Jong Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, Chungkye, Muan, Chonnam 534-729, Korea
E-mail: jwrhim@chungkye.mokpo.ac.kr

소원으로 유색의 고구마(9, 10)와 감자(11, 12), radish(13, 14), 나무딸기(15) 및 유색미(16) 등의 이용 가능성에 대한 연구가 이루어진 바 있다. 최근에는 anthocyanin의 새로운 색소원으로서 자색고구마의 이용 가능성에 관한 일련의 연구가 수행되었다(17-19). 자색고구마의 anthocyanin 색소는 peonidin의 기본 구조에 ferulic acid와 caffeic acid가 acylation된 형태로서 안정성이 높으며 색소의 함량도 높아 산업화 가능성이 높은 것으로 밝혀졌다(19).

일반적으로 anthocyanin 색소는 농축색소액의 형태로 판매되고 있는데, 이를 위해 색소원으로부터 색소를 용매로 추출한 후 분리정제하고 농축하는 공정을 통해 농축색소액이 생산된다. 천연식용색소의 산업화를 위해 이들 공정을 설계하고 적절한 설비의 선택과 공정의 평가를 위해서는 색소추출액의 유동 특성에 대한 정보가 필수적으로 요구된다(20-23). 따라서 본 연구에서는 최근에 새로운 anthocyanin의 색소원으로 개발된 자색고구마 색소의 유동특성을 조사하기 위하여 자색고구마 색소추출액의 점도에 미치는 색소의 농도 및 온도의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

자색고구마 시료는 전남 해남에서 1999년 수확한 자미(*Ipomoea batatas*)를 사용하였다.

색소 추출 및 색소액의 농축

자색고구마로부터 색소의 추출은 이 등의 방법(24)에 따라 1-2 mm 두께로 세절한 자색고구마 1 kg에 대해 추출용매로 10 L의 1% citric acid를 함유하는 20% ethanol 용액을 사용하여 30℃의 온도에서 24 시간동안 추출한 후 추출액을 분리하여 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 고형물 함량을 25, 35, 45, 55, 65%로 조절된 색소액을 점도측

정용 시료로 사용하였다. 색소농축액의 고형분 함량은 105℃에서 건조법을 사용하여 측정하였다.

점도 측정

색소용액의 점도는 컴퓨터가 부착된 원뿔형 회전 점도계(DV-II+ Viscometer, Brookfield Eng. Labs Inc., USA)에 spindle type 21SD를 부착하여 20, 30, 40, 50 및 60℃의 온도에서 측정하였다. 온도는 순환용 항온 수조를 사용하여 조절하였으며, 온도를 일정하게 유지시킨 점도측정용 cell에 시료 8 mL를 충전한 후 온도가 평형에 이를 때까지 약 5분 정도 기다린 후 rotor의 속도를 0.2부터 200 rpm까지 점차 증가시키면서 1분에 3회씩 전단응력과 전단속도를 측정하였다.

결과 및 고찰

유동특성

고형분의 함량이 25-65%인 자색고구마색소 농축액의 유동특성을 20-60℃의 온도에서 원뿔형회전점도계를 사용하여 측정한 후 용액의 전단응력과 전단속도 사이의 관계를 조사하였으며, Fig. 1에는 편의상 65% 농축액에 대한 결과만을 표시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 자색고구마색소 농축액의 전단응력과 전단속도 사이에는 직선적인 관계를 보이고 있어 자색고구마색소 농축액의 흐름은 다음과 같은 뉴턴의 법칙 (Newton's Law of Viscosity)을 따를 수 있다.

$$\tau = \mu \gamma$$

여기에서 τ 는 전단응력 (shear stress, Pa), μ 는 점도 (viscosity, Pa·s), γ 는 전단속도 (rate of shear, s^{-1})를 나타낸다. 다른 농도의 용액에서도 Fig. 1과 같은 형태의 직선군이 얻어졌다. 이들 직선의 기울기로부터 각 농축액의 점도를 결정할 수 있었으며, 그 결과를 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 자색고구마 색소농축액은 온도가 증가할수록 점도가 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는

일반적인 액체식품의 특성이다. Table 1에 표시된 τ_0 값은 이론적으로 항복응력 값을 의미하나 실제로 자색고구마 색소농축액이 흐름에 대한 항복응력 값을 갖는다고 해석하기보다는 점도의 측정오차나 데이터 분석 시에 발생하는 오차에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. Vitali와 Rao(25)는 많은 형태의 점도계, 특히 회전형의 점도계의 경우 전단속도가 영에 접근하거나 무한대의 값을 갖도록 하는 것이 거의 불가능하여 이들 점도계의 측정범위의 한계가 있음을 지적한 바 있다. 본 연구 결과에서도 전단속도가 영일 때 전단응력, 즉 τ_0 값이 영을 나타내지 않고 다소 분산되는 것은 사용한 점도계의 한계성에도 영향이 있는 것으로 생각된다. 실제로 Table 1에 나타난 τ_0 값들을 살펴보면 이들 값이 대부분 영에 접근하고 있으며, 경우에 따라 음의 값을 갖는 것은 물리적인 의미가 없으며, 고농도의 저온에서 보이고 있는 값들도 이들 흐름의 전단속도 값들에 비해 극히 적은 값으로서 무시할 수 있다. 결과적으로 자색고구마색소 농축액의 흐름은 뉴턴의 점성의 법칙으로 설명할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 뉴턴성유체의 특성은 여러 과일주스의 유동특성연구에서도 밝혀진 바 있는데(26-29), Saravacos(26)는 펄프의 함량이 낮거나 또는 가용성고형분의 함량이 30 °Brix 이하이거나 또는 펙틴물질을 제거하였을 때 과일주스들이 뉴턴성 유체의 특성을 나타냈음을 밝힌 바 있으며, Cepeda와 Villaran(28)은 펙틴을 제거한 가용성 고형분의 농도가 40-70 °Brix인 돌농금주스의 유동특성을 10-60°C의 온도범위에서 뉴턴성 유체의 특성을 나타냄을 보고하였다. 반면에 Hassan과 Hobani(30)는 Roselle 색소용액의 유동특성이 고형분의 농도 5-65%, 온도 20-60°C에서 의가소성 유체의 특성을 나타낸다고 보고하였다. 이와 같이 같은 anthocyanin계 색소인데도 불구하고, 자색고구마 색소용액과 Roselle 색소용액의 유동특성이 서로 다른 이유는 구성성분의 차이에 기인하는 것으로 판단되며 특히 용액의 제조과정 중에 자색고구마색소용액은 membrane filter를 통과시켜 불용성분을 제거시켰는데 반하여 Roselle 색소용액은 추출 후 정제과정이 없이 그대로 농축하여 사용하였기 때문으로 생각된다.

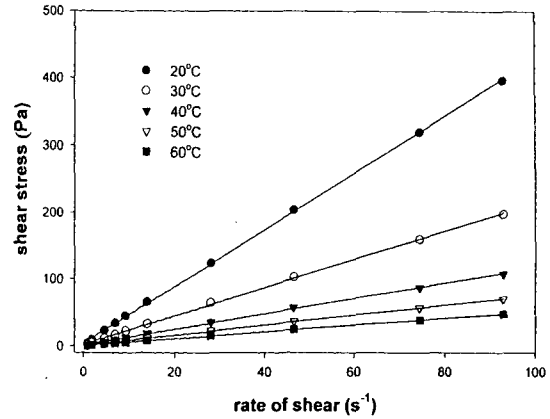


Fig. 1. Effect of temperature on the flow behavior of purple-fleshed sweet potato pigment solution with 65% soluble solid.

Table 1. Viscosity of purple-fleshed sweet potato pigment solutions at different soluble solid contents and temperatures

Concentration (%)	Temp.(°C)	μ (Pa · s)	τ_0 (Pa)	r^2
25	20	0.0258	0.1199	1.00
	30	0.0186	0.1689	1.00
	40	0.0147	0.0512	1.00
	50	0.0142	-0.0474	0.99
	60	0.0124	0.0346	0.99
	35	20	0.0824	0.0042
30		0.0536	0.2165	1.00
40		0.0403	0.026	0.99
50		0.038	-0.0756	0.99
60		0.0319	-0.0592	0.99
45		20	0.2315	-0.5155
	30	0.1682	-0.6988	0.98
	40	0.1299	-0.5521	0.99
	50	0.1125	-0.5395	0.99
	60	0.0967	-0.8822	0.98
	55	20	0.8827	1.843
30		0.5134	1.071	1.00
40		0.3334	0.8136	1.00
50		0.2259	0.5707	1.00
60		0.1585	0.3342	1.00
65		20	4.2457	4.1526
	30	2.1225	2.4494	1.00
	40	1.1596	1.5938	1.00
	50	0.7541	0.9088	1.00
	60	0.5094	0.5328	1.00

온도의 영향

용액의 점도는 흐름에 대한 저항성을 나타내는데, 이는 분자간의 작용력이나 용매와 용질간의 상호작용력에 영향을 받게 된다. 이러한 힘들은 용액의 농도나 온도에 따라 변하게 되는데, 특히 용액의 온도가 증가하게 되면 분자의 내부에너지가 증가하고 가열팽창에 의해 분자간의 거리가 증가하게 되므로 용액의 점도가 감소하게 된다(20, 23). 일반적으로 액체의 점도에 대한 온도의 영향은 다음과 같은 Arrhenius 식으로 표시한다(23, 26, 27).

$$\mu = \mu_0 \exp(E_a/RT)$$

여기에서 μ 는 액체의 점도(Pa·s), μ_0 는 지수앞인자(Pa·s), E_a 는 액체의 흐름에 대한 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 절대온도(K)를 나타낸다.

자색고구마 색소용액의 점도와 온도 사이의 관계를 Arrhenius 식에 따라 도시한 바 Fig. 2의 결과와 같았다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 자색고구마 색소용액은 모든 농도 범위에서 직선을 나타내어 자색고구마 색소용액의 흐름에 대한 온도의존성을 Arrhenius 식으로 적절하게 표시할 수 있음을 알 수 있다. 이들 직선으로부터 Arrhenius 상수, 즉, 활성화에너지(E_a)와 지수앞인자(μ_0)를 결정하여 Table 2에 표시하였다. 자색고구마 색소용액의 흐름에 대한 활성화에너지는 색소용액의 농도가 25%-65%의 범위에서 14.23-43.00 kJ/mol의 값을 나타냈다. 그런데 보고된 바에 의하면 과일주스의 흐름에 대한 활성화에너지 값들은 사용한 과일의 종류와 농도에 따라 차이를 보이는데, Sravacos(26)는 사과주스의 농도가 15-75 °Brix일 때 활성화에너지가 22.3-60.0 kJ/mol임을 보고하였으며, Rao 등(27)은 사과주스의 농도가 45.1-75 °Brix일 때 25.1-80.5 kJ/mol라고 보고하였고, 돌농금주스의 활성화에너지 값은 농도범위가 40-70 °Brix에서 26.6-64.8 kJ/mol (28), 바나나주스의 활성화에너지 값은 농도범위 20-79.7 °Brix에서 25.06-78.08 kJ/mol (31)임이 보고되었다. 이들 과일주스이 활성화에너지 값에 비해 자색고구마 색소용액의 활성화에너지 값이 다소 적은 값을 보이고 있는데, 이는 이들 액체의 성분이 서로 다르기 때문으로 생각된다.

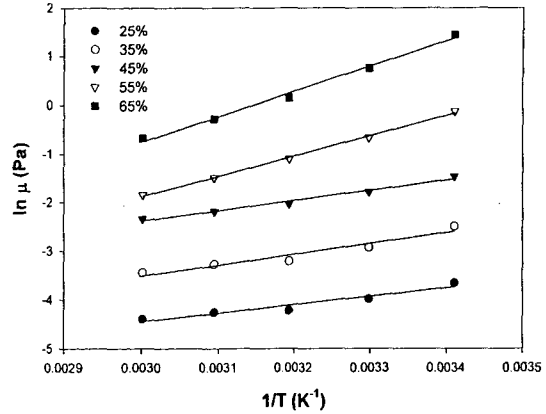


Fig. 2. Temperature dependency for the viscosity of purple-fleshed sweet potato pigment solution at different soluble solid content.

Table 2. Kinetic parameters for the flow of purple-fleshed sweet potato pigment solutions determined at different soluble solid contents

Concentration (%)	μ_0 (Pa·s)	E_a (kJ/mol)	r^2
25	6.92×10^{-5}	14.23	0.93
35	3.93×10^{-5}	18.38	0.93
45	1.64×10^{-4}	17.55	0.98
55	5.72×10^{-7}	34.63	1.00
65	8.57×10^{-8}	43.00	0.99

또한 Table 2에서는 자색고구마 색소용액의 흐름에 대한 활성화에너지가 45%에서의 값을 제외하고는 색소액의 농도가 증가할수록 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 용액의 농도가 증가할수록 온도의 증가에 따른 점도의 감소효과가 더욱 커짐을 의미한다. 이와 같이 용액의 농도가 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하는 현상은 사과주스(25, 27), 돌농금주스(28) 및 바나나주스(31)에 대한 연구결과에서도 밝혀진 바 있다.

농도의 영향

일반적으로 용액의 점도는 용액의 농도가 증가할수록 증가하는데, 각 농도에서 측정된 자색고구마 색소용액의 점도와 농도 사이의 관계는 Fig. 3의 결과와 같았다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 자색고구마 색소용액의 점도는 색소용액의 농도가 35%까지는

농도나 온도에 대해 크게 영향을 받지 않았으나 농도 35% 이상에서는 각 온도에서 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하였으며, 그 정도는 온도가 낮을수록 커졌다. 이는 온도가 낮을수록 자색고구마 색소용액의 점도에 대한 농도의 효과가 더 커짐을 의미한다. 용액의 점도가 농도에 대해 지수함수적으로 증가하는 현상은 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있는데, Hassan과 Hobani(30)는 Roselle로부터 추출한 anthocyanin 색소용액의 겔보기점도가 농도에 대해 지수함수적으로 증가함을 밝혔으며, Rao 등(27)은 농축사과주스의 점도와 농도 사이의 관계를 지수함수적으로 표시할 수 있음을 밝힌 바 있다.

이와 같이 자색고구마 색소용액의 점도는 농도와 온도에 의해서 영향을 받는데, Fig. 4에는 3차원 좌표계를 이용하여 이들 사이의 관계를 도시하였다. 대체적으로 자색고구마 색소용액의 점도는 본 연구에 사용한 측정범위 내에서 용액의 농도가 증가하고, 온도가 감소할수록 증가하는 경향을 보이고 있다.

결론적으로 자색고구마 색소용액은 뉴턴성유체의 특성을 보였으며, 용액의 점도의 온도의존성은 Arrhenius식으로 표시할 수 있을 뿐만 아니라 같은 온도에서는 농도에 대해 지수함수적인 변화를 보였으며, 그 정도는 온도가 낮을수록 커짐을 알 수 있었다. 이러한 자료들은 자색고구마 색소를 산업적으로 생산하기 위한 기초 자료로 이용될 수 있을 것이다.

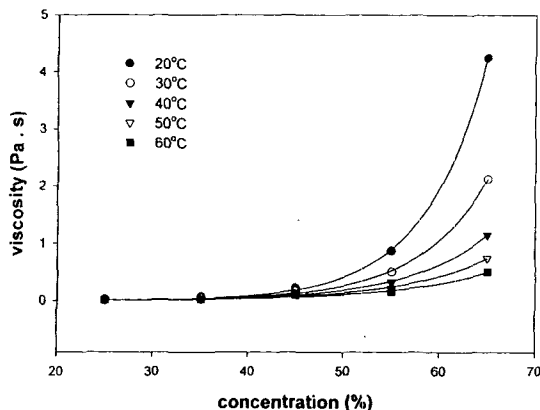


Fig. 3. Changes in the viscosity of purple-fleshed sweet potato pigment solutions of different soluble solid content and temperature.

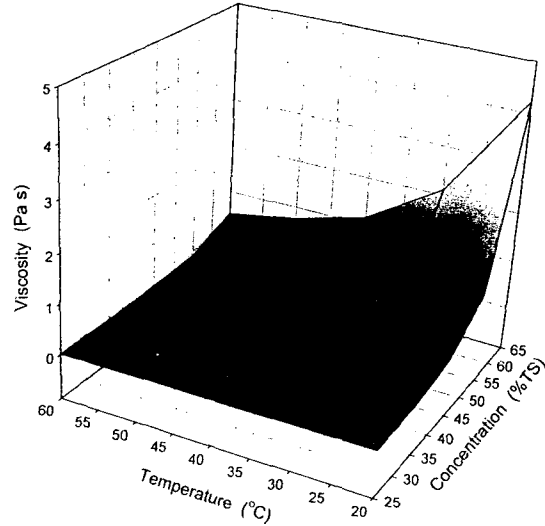


Fig. 4. Response surface representing the effect of temperature and soluble solids on the viscosity of purple-fleshed sweet potato pigment solution.

요약

자색고구마 색소 농축액의 유동특성을 원뿔형 회전점도계를 사용하여 가용성 고형분의 농도 25-65% 및 온도 20-60°C의 범위에서 조사하였다. 자색고구마 색소 농축액은 뉴턴성유체의 특성을 나타냈다. 자색고구마 색소 농축액의 점도의 온도에 대한 영향은 Arrhenius 식을 따랐으며, 활성화에너지는 14.23-43.00 kJ/mol로서 농도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 자색고구마 색소 농축액의 점도와 온도 및 농도에 대한 관계를 조사한 바, 일정한 온도에서 용액의 점도는 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하였으며, 그 증가 정도는 온도가 낮을수록 증가하였다.

참고문헌

- Francis, F.J. (1987) Lesser-known food colorants. *Food Technol.* 41, 62-68
- Lauro, G.J. (1991) A primer on natural colors. *Am.*

- Assoc. Cereal Chemists* **36**, 949-953
3. Mazza, G. and Miniati, E. (1993) Introduction. In *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains* Mazza, G. and Miniati, E. (ed.). CRC Press, Boca Ration, FL. p.1-28
 4. Henry, B.S. (1996) Natural food colours. In *Natural Food Colorants* 2nd ed., Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. (eds.). Blackie and Son Ltd., Great Britain, p.39-78.
 5. Francis, F.J. (1989) Food colorants: anthocyanins. *Crit. Rev. Food Sci. & Nutr.*, **28**, 273-314
 6. Murai, K. and Wilkins, D. (1990) Natural red color derived from red cabbage. *Food Technol.* **44**, 131
 7. Labell, F. (1993) Grapes provide brilliant red color. *Food Processing*, **54**, 88-89
 8. Jackman, R.L. and Smith, J.L. (1996) Anthocyanins and Betalains. In *Natural Food Colorants*, 2nd ed. G.A.F. Hendry and J.D. Houghton (ed.), Houghton Blackie and Son Ltd., Great Britain, p.183-241
 9. Otake, K., Terahara, N., Saito, N. and Honda, T. (1992) Chemical structures of two anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas*. *Phytochemistry*, **31**, 2127-2130
 10. Shi, Z., Bassa, I.A., Gabriel, S.L. and Francis, F.J. (1992) Anthocyanin pigments of sweet potatoes-*Ipomoea batatas*. *J. Food Sci.*, **57**, 755-757
 11. Rodriguez-Saona, L.E., Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. (1998) Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. *J. Food Sci.*, **63**, 458-465
 12. Rhim, J.W. and Kim, S.J. (1999) Characteristics and stability of anthocyanin pigment extracted from purple-fleshed potato. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 348-355
 13. Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. (1996) Characterization of red radish anthocyanins. *J. Food Sci.*, **61**, 322-326
 14. Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. (1996) Radish anthocyanin extract as a natural red colorant for maraschino cherries. *J. Food Sci.*, **61**, 688-694
 15. Joo, K.J. and Park, J.M. (1983) Studies on identification of the anthocyanins in raspberries. *Korean J. Food Sci. Nutr.*, **12**, 31-36
 16. Yoon, J.M., Cho, M.H., Hahn, T.R., Paik, Y.S. and Yoon, H.H. (1997) Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 211-217
 17. Kim, S.J., Rhim, J.W., Lee, L.S. and Lee, J.S. (1996) Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 345-351
 18. Lee, L.S., Rhim, J.W., Kim, S.J. and Chung, B.C. (1996) Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 352-359
 19. Lee, L.S., Chang, E.J., Rhim, J.W., Ko, B.S. and Choi, S.W. (1997) Isolation and identification of anthocyanins from purple sweet potatoes. *Korean J. Food Sci. Nutr.*, **2**, 83-88
 20. Holdsworth, S.D. (1971) Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid products. *J. Texture Stud.* **2**, 393-418
 21. Rha, C. (1978) Rheology of fluid foods. *Food Technol.* **32**, 116-126
 22. Rao, M.A. and Anantheswaran, R.C. (1982) Rheology of fluids in food processing. *Food Technol.* **36**, 116-126
 23. Constenla, D.T., Lozano, J.E. and Crapiste, G.H. (1989) Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature. *J. Food Sci.* **54**, 663-668
 24. Lee, J.W., Lee, H.H., Rhim, J.W. and Jo, J.S. (2000) Determination of the conditions for anthocyanin extraction from purple-fleshed sweet potato. *J. Korean Sci. Nutr.* **29**, 790-795
 25. Vitali, A.A. and Rao, M.A. (1984) Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Effect of

- temperature and concentration. *J. Food Sci.* **49**, 882-888
26. Saravacos, G.D. (1970) Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. *J. Food Sci.* **35**, 122-125
27. Rao M.A., Cooley H.J. and Vitali A.A. (1984) Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technol.* **38**, 113-119
28. Cepeda E. and Villaran M.C. (1999) Density and viscosity of *Malus floribunda* juice as a function of concentration and temperature. *J. Food Eng.* **41**, 103-107
29. Ibarz, A., Vicente, M. and Graell, J. (1987) Rheological behavior of apple juice and pear juice and their concentrates. *J. Food Eng.* **6**, 257-267
30. Hassan, B.H. and Hobani, A.I. (1998) Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. *J. Food Eng.* **35**, 459-470
31. Khalil, K.E., Ramakrishna, P., Nanjundaswamy, A.M. and Patwardhan, M.V. (1989) Rheological behavior of clarified banana juice: Effect of temperature and concentration. *J. Food Eng.* **10**, 231-240

(접수 2000년 11월 29일)