

구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액의 리올로지적 특성

이부용 · 김홍만 · 김철진 · 박무현

한국식품개발연구원

Rheological Properties of Hot-Water Extractable Concentrates of Boxthorn (*Lycii Fructus*) and Mixed Boxthorn

Boo-Yong Lee, Heung-Man Kim, Chul-Jin Kim and Moo-Hyun Park

Korea Food Research Institute

Abstract

To improve utilization of boxthorn (*Lycii Fructus*), the boxthorn and mixed boxthorn (*Lycii Fructus*, *Schizandrae Fructus*, *Corni Fructus*, *Zizyphi Fructus*, *Zingiberis Rhizoma*, *Cinnamomi Cortex*) hot-water extractable concentrates were prepared by vacuum evaporation and its rheological properties were investigated. The rheological properties of concentrates (20~50°Bx) followed power low model and showed a pseudoplastic behavior at the temperature range of 20~60°C. The apparent viscosity of 20°Bx, 30°Bx, 40°Bx and 50°Bx boxthorn hot-water extractable concentrate was 0.0074 Pa·s, 0.0175 Pa·s, 0.0431 Pa·s and 0.0988 Pa·s, that of mixed boxthorn hot-water extractable concentrate was 0.0099 Pa·s, 0.0328 Pa·s, 0.0720 Pa·s and 0.1940 Pa·s at 20°C and 1500 1/s, respectively. The yield stress of boxthorn and mixed boxthorn hot-water extractable concentrates ranged from 0.045 to 6.253 Pa and from 0.022 to 8.891 Pa, respectively. The activation energy for the flow of boxthorn and mixed boxthorn hot-water extractable concentrates increased from 1.6182 to 2.0543×10^7 J/kg·mol and from 1.7057 to 2.1462×10^7 J/kg·mol with the concentrations of concentrates, respectively.

Key words: boxthorn (*Lycii Fructus*) and mixed boxthorn, hot-water extractable concentrates, rheological properties

서 론

구기자나무(*Lycium Chinensis* Miller)는 가지과(Solanaeae)에 속하는 낙엽성 소관목으로 소아시아지방이 원산지⁽¹⁾이며, 그 열매를 구기자(*Lycii Fructus*). 뿌리를 지골피, 잎을 구기엽, 순을 천정초라고 부른다. 특히 구기자는 눈을 밝게하고, 풍을 쫓아내며, 균골을 튼튼하게 하는 등의 효능이 있는 것으로 알려져 있으며, 국내에서는 충청남도 청양군과 전라남도 진도군이 주생산지이다. 구기자 생산현황을 살펴보면 85년도에 179 M/T, 86년도에 223 M/T, 87년도에 231 M/T, 88년도에 287 M/T으로 매년 증가추세에 있으나 수집상들의 가격조작, 수출부진 등의 유통상의 문제와 구기자를 이용한 고부가가치를 지닌 가공제품이 다양하게 개발되어 있지 않아 소비확대에 의한 적정이윤이 재배 농민들에게 보장되고 있지 않다.

한편, 구기자에 대한 연구를 살펴보면 구기자의 성분, 약리작용 등의 약학적인 연구⁽²⁾와 변식이나 재배에 관한

연구⁽³⁾가 일부되어 있으며 오 등⁽⁴⁾은 구기자의 열수 및 암콜 추출물의 수율, 유리당, 유기산, 유리아미노산, 탄닌 등의 성분을 규명하였고, 주 등^(5,6)은 구기자와 산수유를 이용하여 국산 전통차를 개발하고, 그 효능을 규명하고자 미생물과 동물실험 등을 수행하였다. 구기자 가공이용에 관한 연구는 오 등^(7,8)이 구기자의 열수 및 암콜추출물의 성분과 관능적 특성 사이의 상관관계를 밝히고 기타 생약추출물과 혼합한 기호성 캔 음료를 개발하였으며, 혼합 구기자차(mixed boxthorn tea)를 개발하였다⁽⁹⁾.

이에 본 연구는 전보⁽⁹⁾의 연구결과를 토대로 구기자의 부가가치 향상을 통한 소비확대를 위해 음료화를 시도하였던 바, 구기자 열수 추출 농축액과 기호성을 증진시키기 위해 오미자, 산수유, 대추, 건강, 계피 등을 소량씩 넣은 혼합구기자 열수 추출 농축액의 가공시 기초가 되는 기본적인 리올리지적 특성을 비교하여 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시료

본 실험에서 구기자 열수 추출 농축액을 제조하기 위해 사용된 구기자는 충남 운곡면에서 91년도에 재배 생산된

Corresponding author: Boo-Yong Lee, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-Dong, Bundang-Ku, Sungnam-Si, Kyeonggi-do 463-420, Korea

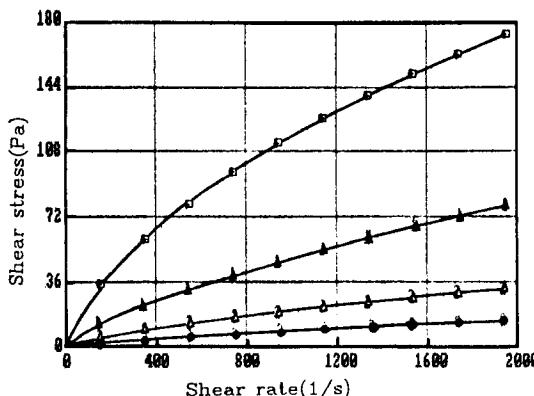


Fig. 1. Shear stress vs shear rate plot of boxthorn hot-water extractable concentrates at 20°C

□—□; 50°Bx, ▲—▲; 40°Bx, △—△; 30°Bx, ●—●; 20°Bx

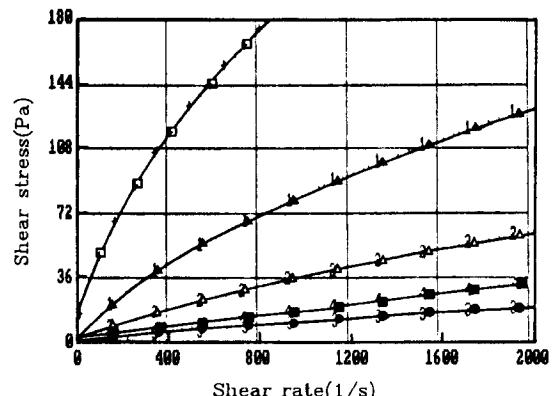


Fig. 2. Shear stress vs shear rate plot of mixed boxthorn hot-water extractable concentrates at 20°C

□—□; 50°Bx, ▲—▲; 40°Bx, △—△; 30°Bx, ●—●; 20°Bx, ■—■; Sucrose 50°Bx

건조제품이며, 혼합 구기자 열수 추출 농축액의 제조에 사용한 오미자(Schizandrae Fructus), 산수유(Corni Fructus), 대추(Zizyphi Fructus), 건강(Zingiberis Rhizoma), 계피(Cinnamomi Cortex) 등은 서울 경동시장에서 건조된 생약류를 구입, 볶은 구기자 25.0g에 관능검사를 통해 미리 결정된 비율대로 생약류를 각각 1.5g, 1.5g, 2.0g, 1.5g, 1.5g을 혼합하여 사용하였다.

구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액의 제조

건조된 구기자를 130°C에서 10분간 볶은 후 볶은 구기자 40g에 대해 1l의 물을 가하여 구기자 열수 추출을 시행하고, 각각의 생약류들을 혼합한 혼합구기자 40g에 대해서도 1l 물을 가하여, 30분간 끓인 후 여과포로 여과한 구기자(13°Brix) 및 혼합구기자 열수 추출액(16°Brix)을 갑암농축하여 각 농도의 농축액을 제조하였다.

점도의 측정

20~50°Bx로 농축된 구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액을 원통형 점도계(Hakke Viscometer RV20, U.K.)를 이용하여 전단속도를 0~2000 1/s, 측정온도를 20~60°C까지 변화시키면서 점도특성을 살펴보았다. 이때 50°Bx 농도의 설탕용액을 사용하여 물성을 비교하여 보았다. 측정값들은 Hakke software support version 1.2를 사용하여 아래의 리올리적 특성값을 분석하고 산출하였다.

리올로지 특성

구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액의 리올로지적 특성은 power law model식 (1)⁽¹⁰⁾과 Herschel-Bulkley model식 (2)⁽¹¹⁾ 이용하여 점조성지수(K, consistency index, Pa·sⁿ)와 유동지수(n, flow behavior index)를 해석하였다.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$$\tau = C + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

τ : 전단응력(Shear stress, Pa)

$\dot{\gamma}$: 전단속도(Shear rate, 1/s)

C : 항복력(Yield stress, Pa)

또한 Casson model식 (3)⁽¹²⁾을 이용하여 농축액의 항복력을 구하였으며, Arrhenius식 (4)⁽¹³⁾을 이용하여 각각의 농축액들의 흐름거동에 대한 온도의 영향을 분석하였다.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{C} + K\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

$$\eta_{app} = \eta_\infty \cdot \exp(Ea/RT) \quad (4)$$

η_{app} : 겉보기 점도(apparent viscosity, Pa·s)

η_∞ : 무한겉보기 점도(infinite apparent viscosity, Pa·s)

Ea : 유동활성화에너지(activation energy of flow, J/kg·mol)

R : 기체상수(gas constant, J/kg·mol·K)

T : 절대온도(absolute temperature, K)

결과 및 고찰

구기자의 이용 및 활용을 확대 증진시키기 위해서 구기자 열수 추출 농축액 및 기호성을 증진시키기 위해 다른 생약류들이 소량 혼합된 혼합구기자 열수 추출 농축액의 리올로지적 특성을 조사하고, 비교한 결과는 다음과 같다. 20~50°Bx의 구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액과 50°Bx 설탕용액의 점성을 조사한 결과는 Fig. 1과 Fig. 2와 같다.

구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액들은 모두

Table 1. Rheological parameters of boxthorn hot-water extractable concentrates at 1500 1/s

Concentration (°Bx)	Temperature (°C)	Power law model			Herschel-Bulkley Model		
		n(—)	K(Pa·sec ⁿ)	r ^{2.1)}	n(—)	K(Pa·sec ⁿ)	r ^{2.1)}
20	20	0.8260	0.0264	1.00	0.8795	0.0178	1.00
	30	0.8368	0.0182	1.00	0.8718	0.0142	1.00
	40	0.8228	0.0161	0.99	0.8499	0.0132	0.99
	50	0.8118	0.0113	0.98	0.8355	0.0121	0.98
	60	0.7877	0.0146	0.99	0.8185	0.0116	0.99
	30	0.7623	0.0993	1.00	0.8567	0.0499	0.99
30	20	0.8403	0.0419	1.00	0.8870	0.0299	1.00
	30	0.8075	0.0418	1.00	0.8595	0.0287	1.00
	40	0.8359	0.0270	1.00	0.8685	0.0216	1.00
	50	0.8045	0.0028	0.99	0.8350	0.0225	0.99
	60	0.7169	0.3434	1.00	0.8608	0.1202	0.99
	30	0.7614	0.1849	1.00	0.9053	0.0657	0.97
40	20	0.8045	0.1013	1.00	0.8898	0.0547	0.99
	30	0.7964	0.0839	1.00	0.8726	0.0482	0.99
	40	0.8051	0.0627	1.00	0.8797	0.0366	1.00
	50	0.6520	0.9549	1.00	0.8545	0.5125	0.99
	60	0.7535	0.5231	1.00	0.8749	0.2214	0.99
	30	0.7846	0.2622	1.00	0.9132	0.1042	0.98
50	20	0.7879	0.1984	1.00	0.9018	0.0875	0.98
	30	0.7529	0.2016	1.00	0.8789	0.0811	0.98
	40						1.345

¹⁾correlation coefficient**Table 2. Rheological parameters of mixed boxthorn hot-water extractable concentrates at 1500 1/s**

Concentration (°Bx)	Temperature (°C)	Power law model			Herschel-Bulkley Model		
		n(—)	K(Pa·sec ⁿ)	r ^{2.1)}	n(—)	K(Pa·sec ⁿ)	r ^{2.1)}
20	20	0.8777	0.0241	1.00	0.9004	0.0204	1.00
	30	0.8852	0.0178	1.00	0.9017	0.0158	1.00
	40	0.8707	0.0154	0.99	0.8837	0.0140	0.99
	50	0.8682	0.0128	1.00	0.8828	0.0115	1.00
	60	0.8515	0.0124	0.99	0.8635	0.0113	0.98
	30	0.8145	0.1291	1.00	0.8985	0.0705	0.99
30	20	0.8407	0.0798	1.00	0.8927	0.0547	1.00
	30	0.8622	0.0534	1.00	0.9033	0.0397	1.00
	40	0.8464	0.0490	1.00	0.9047	0.0323	0.99
	50	0.8478	0.0394	1.00	0.8857	0.0299	1.00
	60	0.7517	0.4527	1.00	1.0040	0.0754	0.91
	30	0.7539	0.3466	1.00	0.9912	0.0644	0.91
40	20	0.8242	0.1596	1.00	0.9299	0.0748	0.98
	30	0.8162	0.1338	1.00	0.9099	0.0683	0.99
	40	0.7843	0.1383	1.00	0.9066	0.0575	0.98
	50	0.6805	0.8850	1.00	0.8568	0.5914	0.97
	60	0.7179	0.7751	0.99	0.9290	0.2564	0.95
	30	0.6725	0.6932	1.00	0.7810	0.5032	0.98
50	20	0.7215	0.6386	1.00	1.0710	0.0538	0.96
	30	0.7375	0.4539	1.00	0.9483	0.1006	0.94
	40	0.8565	0.0185	1.00	0.8775	0.0173	1.00
	50	0.8455	0.0164	1.00	0.8718	0.0125	0.99
	60	0.8315	0.0131	1.00	0.8495	0.0095	0.99
	30	0.8235	0.0105	1.00	0.8285	0.0083	1.00
sucose	20	0.8156	0.0081	1.00	0.8415	0.0075	1.00
50°Bx	30						0.052

¹⁾correlation coefficient

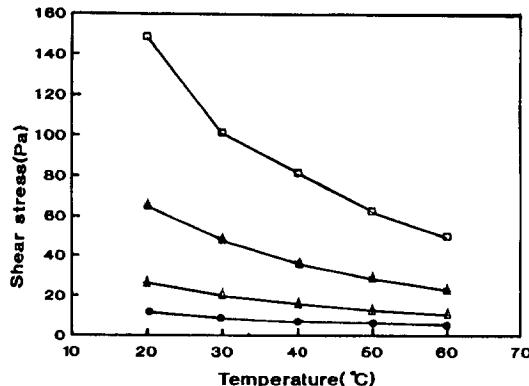


Fig. 3. Changes in shear stress of boxthorn hot-water extractable concentrates at various temperatures (1500 1/s)

□—□; 50°C Bx, ▲—▲; 40°C Bx, △—△; 30°C Bx, ●—●; 20°C Bx

전단속도가 증가할수록 전단응력이 비례적으로 증가하였고, 농축액의 농도가 높을수록 같은 전단속도에서도 큰 전단응력을 나타내었다. 한편 20°C Bx 구기자 열수 추출 농축액만이 50°C Bx 설탕용액보다 전단응력이 조금 낮게 나타났고, 나머지 농축액들은 모두 더 높은 전단응력을 나타내었다. 이는 HPLC로 분석한 구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액의 유리당 조성이, 구기자의 경우는 포도당 62.8%, 과당 36.5%였고, 혼합구기자의 경우는 포도당 58.5%, 과당 34.8%, 자당 4.5%로서 같은 농도의 농축액이라면 설탕용액과 비슷한 유동특성을 보여주어야 하나, 구기자 및 혼합구기자 농축액에는 화학적으로 순수한 설탕용액에 비하여 hydroxyl group들이 많이 있어서 접도를 상승시키는 hydrogen bonding force가 상대적으로 크고^[14], 유리당 상태가 아닌 고중합체의 당분자들도 함유되어 있어서 보다 높은 전단응력을 나타내는 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 구기자만 단독으로 열수 추출하는 것 보다는 다른 생약류를 소량 혼합한 혼합구기자 열수 추출 농축액이 기호성도 고려되어 있고 같은 농축액 농도라면 접도도 더 높기 때문에 관능적으로 더 진한 느낌을 주는데 좋다고 판단되었다. 구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액들의 유동 특성을 해석하기 위해서 power law model과 Herschel-Bulkley model에 적용시켜본 결과는 Table 1, 2와 같다. Hakke software support version 1.2의 지원을 받아 50개의 측정값을 분석해 본 결과 Herschel-Bulkley model 보다는 power law model이 더 높은 상관관계를 나타내었으며 구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액, 50°C Bx 설탕용액 모두가 유동지수 1 이하의 의기소성 유체의 흐름특성을 나타내었다. 물론 농축액의 농도가 증가될수록 의기소성 유체의 경향은 더욱 뚜렷하게 나타났으며, Casson model로 구한 항복력을 같은 농도에서는 온도가 증가할수록 낮게 나타났으며, 20°C에서 비교해 보면

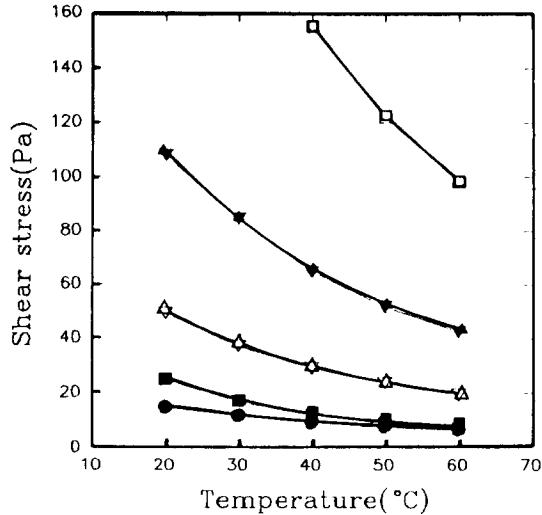


Fig. 4. Changes in shear stress of mixed boxthorn hot-water extractable concentrates at various temperatures (1500 1/s)

□—□; 50°C Bx, ▲—▲; 40°C Bx, △—△; 30°C Bx, ●—●; 20°C Bx, ■—■: Sucrose 50°C Bx

20~50°C로 농도가 증가할 때 구기자 농축액은 0.128~6.253 Pa·s^{0.5}이었으며, 혼합구기자 농축액은 0.074~8.891 Pa·s^{0.5}로 항복력이 증가하였다. 따라서 각 농축액들은 power law model만 갖고도 흐름특성의 해석이 가능하고, Herschel-Bulkly model이나 Casson model을 이용하면 항복력 까지도 구할 수 있다고 판단된다.

한편 구기자 및 혼합구기자 열수 추출 농축액들의 온도증가에 따른 전단응력의 변화는 Fig. 3, 4와 같다. 일정한 전단속도에서 온도가 증가함에 따라 전단응력이 감소하는데 농축액의 농도가 높을수록 그 감소폭이 크게 나타났다. 이와 같은 접도에 대한 온도의 영향을 살펴보기 위하여 각 농축액의 농도별 걸보기 접도를 측정하여 Arrhenius식에 의해 유동 활성화에너지를 구한 결과는 Table 3, 4와 같다.

일반적으로 활성화에너지는 뉴톤 유체의 경우 접도를 비뉴톤 유체의 경우 일정 전단속도에서의 걸보기 접도를 바탕으로 계산하게 되는데, 구기자 열수 추출 농축액의 활성화에너지는 $1.6182 \sim 2.0543 \times 10^7 \text{ J/kg} \cdot \text{mol}$, 혼합구기자 열수 추출 농축액은 $1.7057 \sim 2.1462 \times 10^7 \text{ J/kg} \cdot \text{mol}$ 이었다. 열수 추출 농축액의 농도가 증가하면 활성화에너지도 증가하는 경향을 보여주었으며, 같은 농축액 농도에서는 구기자 단독보다는 혼합구기자 농축액의 활성화에너지가 높게 나타났고, 50°C Bx 설탕용액은 $1.7633 \times 10^7 \text{ J/kg} \cdot \text{mol}$ 로서 구기자 농축액 20°C Bx와 30°C Bx 사이의 값을 기록하였다.

위와 같은 결과로 볼 때 구기자의 이용 및 활용을 증진시키기 위해서 열수 추출 농축액을 제조할 때, 다른

Table 3. Effect of temperature on flow behavior of box-thorn hot-water extractable concentrates

Concentration (°Bx)	Temperature (K)	$\eta_{app}^{1)}$ (Pa·s)	Ea ($\times 10^7$ J/kg·mol)	η_∞ ($\times 10^{-5}$ Pa·s)
20	293	0.00741		
	303	0.00561		
	313	0.00450	1.6182	0.938
	323	0.00409		
	333	0.00321		
	293	0.01751		
30	303	0.01303		
	313	0.01040	1.8256	0.080
	323	0.00830		
	333	0.00697		
	293	0.04311		
	303	0.03203		
40	313	0.02408	1.8752	0.666
	323	0.01887		
	333	0.01509		
	293	0.9880		
	303	0.05347		
	313	0.04935	2.0543	2.362
50	323	0.04169		
	333	0.03305		

¹⁾ $\dot{\gamma}$, 1500 1/s

생약류들이 소량 혼합된 혼합구기자 열수 추출 농축액으로 제조하여도 구기자 단독 열수 추출 농축액과 비교하여 리올로지적 특성에 큰 차이를 나타내지 않으므로, 구기자만으로 열수 추출 농축액을 제조하여 이용하기보다는 혼합구기자 열수 추출 농축액으로 만들어 이용하는 것이 물성에는 큰 변화를 주지 않으면서 기호성 등의 관능적인 면이 보강되어 구기자의 활용을 증진시키는데 더 바람직할 것으로 사료된다.

요 약

구기자의 이용 및 활용을 확대 증진시키기 위해서 구기자 및 기호성을 향상시키기 위해 다른 생약류가 소량 혼합된 혼합구기자 열수 추출 농축액의 리올로지적 특성을 조사 비교한 결과는 다음과 같다. 각각의 농축액들은 power law model에 잘 적용되어 해석할 수 있었으며, 모두 비뉴톤 유체로서 의가소성 유체의 흐름특성을 보여주었다. 전단속도 1500 1/s, 20°C에서의 겉보기 절도는 혼합구기자 50°Bx(0.1940 Pa·s), 구기자 50°Bx (0.0988 Pa·s), 혼합구기자 40°Bx(0.0720 Pa·s), 구기자 40°Bx(0.0431 Pa·s), 혼합구기자 30°Bx(0.0328 Pa·s), 구기자 30°Bx(0.0175 Pa·s), 혼합구기자 20°Bx(0.0099 Pa·s), 설정용액 50°Bx(0.0078 Pa·s), 구기자 20°Bx (0.0074 Pa·s) 농축액 순이었다.

농축액들의 항복력은 구기자 열수 추출 농축액이 0.1286~6.2532 Pa·s, 혼합구기자 열수 추출농축액 0.074

Table 4. Effect of temperature on flow behavior of mixed boxthorn hot-water extractable concentrates

Concentration (°Bx)	Temperature (K)	$\eta_{app}^{1)}$ (Pa·s)	Ea ($\times 10^7$ J/kg·mol)	η_∞ ($\times 10^{-5}$ Pa·s)
20	293	0.00994		
	303	0.00783		
	313	0.00616	1.7057	0.899
	323	0.00503		
	333	0.00432		
	293	0.03286		
30	303	0.02477		
	313	0.01938	1.8624	1.553
	323	0.01587		
	333	0.01297		
	293	0.07204		
	303	0.05640		
40	313	0.04325	1.9008	2.964
	323	0.03451		
	333	0.02839		
	293	0.19400		
	303	0.13250		
	313	0.10370	2.1462	4.163
50	323	0.08159		
	333	0.06560		
	293	0.00785		
	303	0.00615		
	313	0.00501	1.7633	0.566
	323	0.00413		
	333	0.00323		

¹⁾ $\dot{\gamma}$, 1500 1/s

~8.891 Pa·s)였다. Arrhenius식에 의해 구한 유동 활성화에너지는 20°Bx에서 50°Bx로 농도가 증가할 때 구기자 열수 추출 농축액은 1.6182~2.0543, 혼합구기자 열수 추출 농축액은 1.7057~2.1462 $\times 10^7$ J/kg·mol로 증가하였다. 이와 같이 구기자 열수 추출 농축액과 혼합구기자 열수 추출 농축액의 리올로지적 특성에 큰 차이를 나타내지는 않았다.

문 헌

1. 이창복: 대한식물도감. 향문사, 서울 (1976)
2. 김종원 외 14명: 현대 생약학(개정판). 한국학습교재사, 서울 (1984)
3. 박인현, 이상래, 정태현: 약초식물재배(신판). 선진문화사, 서울 (1976)
4. 오상봉, 김성수, 민병용, 정동효: 구기자, 당귀, 오미자, 오감피 추출물의 유리당, 유리 아미노산, 유기산, 타닌의 조성. 한국식품과학회지, 22, 76(1990)
5. 주현규: 산수유와 구기자를 이용한 국산 전통차 개발에 관한 연구. 한국식문화학회지, 3, 377(1988)
6. 주현규, 장대자: 산수유 및 다류식이가 흰쥐의 간기능과 혈액상에 미치는 영향. 한국식문화학회지, 4, 257(1989)
7. 오상봉 외 5명: 과실 및 생약류 추출성분의 기호특성에 관한 연구(2차). 한국식품개발연구원 보고서, E1051-00 79(1989)

8. 오상룡 외 5명 : 천연음료개발연구. 한국식품개발연구원 보고서, BSI1003(1989)
9. 오상룡 외 5명 : 구기자를 주원료로 한 혼합차 개발 연구. 한국식품개발연구원 보고서, S1300(1989)
10. Rao, M.A. and An antheswaran, R.C.: Rheology of fluid in food processing. *Food Technol.*, **36**, 116(1982)
11. Vitali, A.A. and Rao, M.A.: Flow properties of low-pulp concentration. *J. Food Sci.*, **49**, 882(1984)
12. Charm, S.E.: The direct determination of stress-shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. *J. Food Sci.*, **28**, 197(1963)
13. Harper, J.C. and Lebermann, K.W.: Viscometric behavior of tomato concentrates. *J. Food Sci.*, **30**, 470(1965)
14. Ibarz, A., Vicente, M. and Graell, J.: Rheological behavior of apple juice and pear juice and their concentrates. *J. Food Eng.*, **6**, 257(1987)

(1992년 10월 16일 접수)