

## 나무딸기(覆盆子) 果汁色素 Anthocyanin의 안정성에 관한 研究

박정미·주광지

계명대학교 이공대학 식생활과  
(1982년 7월 15일 수리)

## Stability of Anthocyanin Pigment from Juice of Raspberries

Jung Mi Park and Kwang Jee Joo

Science and Engineering College, Keimyung University Daegu, Korea  
(Received July 15, 1982)

### Abstract

The effect of various pH levels, temperatures, organic acids, inorganic salts, metal ions on the stability of the anthocyanins pigment (pH 3.7) from the juice of raspberries were investigated.

Initial absorption of total anthocyanin was decreased as pH increased from 1.0 to 7.0.

Total amount of anthocyanin reached the highest at pH 3.7 and least at pH 7.0. The total anthocyanin content decreased rapidly with the increasing temperature. Many organic acids were found to enrich and stabilize the color density at 520nm in anthocyanin solution (pH 3.7).

The hyperchromic effect of saturated n-carboxylic acid increased in the following order; formic acid > acetic acid > n-butyric acid > propionic acid. On the polycarboxylic acid, especially, malic acid showed 550 ~ 930% higher than control group.

On the inorganic salts (0.5M), sodium perchlorate had the most hyperchromic effect and followed by sodium sulfate > sodium chloride > sodium phosphate, monobasic.

Among the metal ions, both aluminium ion and cupric ion much more accelerated the anthocyanins degradation as compared with other metal ions.

### 서 론

수용성의 붉은색소인 anthocyanin은 지금까지 딸기,<sup>1-6)</sup> 포도,<sup>7-12)</sup> 석류,<sup>13)</sup> 무우,<sup>14)</sup> 붉은양파,<sup>14-16)</sup> 마늘,<sup>17)</sup> fig fruits,<sup>18)</sup> 버찌,<sup>19-20)</sup> 감자<sup>21)</sup> 등에서 분리되어 왔다. 그런데 anthocyanin 색소는 매우 불안정하여서 식품의 저장이나 가공처리시 변색·탈색되어 제품의 품질을 크게 저하시킨다. 따라서 그 변색원인과 방지책은 식품공업상 중요한 과제로써 연구되고 있다. 양조용으로 많이 사용되고 있는 나무딸기는 그 구성

성분이 우수하며<sup>22)</sup> 최근 나무딸기는 품종개량으로 생산량이 증대되고 있다. 또한 색소함량이 풍부하여 자연색소로써의 이용·개발을 위한 연구가 필요하다.

이에 본연구는 나무딸기 과즙색소 anthocyanin의 안정성에 관하여 몇가지 조건하에서 조사하여 그 결과를 보고한다.

### 재료 및 방법

#### 1. 재 료

농적색의 만생종 나무딸기(R. Crataegifolius)로써

1981년 6월 경남 밀양 송학에서 구입하였다.

2. 방법

1) Anthocyanin의 추출

시료(2.2 kg)의 과육을 마쇄한 뒤 얇은천(gauze)으로 압착·여과하여 색소를 추출하였으며 잔사에 남아 있는 색소를 얻기 위해 methanol을 가하여 반복 추출하였다.

이 색소액에 pectinase를 첨가하여 pectin을 분리 제거하였으며 이액을 0°C 암실에 저장하여 두고 원과즙으로써 사용하였다(1,900 ml).

상기의 원과즙 제조법은 Fig.1과 같다.

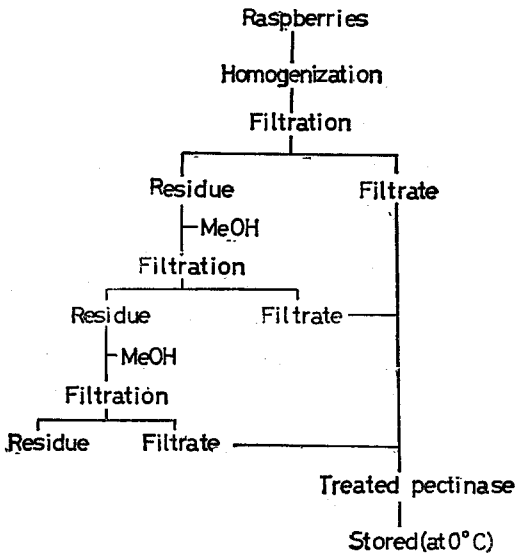


Fig. 1. Flow diagram for the extraction of raspberry anthocyanin.

2) Anthocyanin의 분리 및 정제

원과즙과 동량의 증류수를 첨가한 뒤 포화 염기성 초산납처리<sup>23)</sup>를 하였으며 이를 0.5 N NaOH 로써 pH 7로 조절하고 원심 분리하였다(5,000r.p.m., 0°C, 5min)

침전물을 증류수와 methanol로써 洗淨한 후 1% HCl-methanol을 가하여 붉은색소를 완전히 용출시켰다. 이를 8,000 r.p.m.(0°C, 5 min)에서 원심분리하여 上澄液을 rotary evaporator로 감압농축(37±2°C)한 후 5배의 ethyl ether를 첨가하여 감압농축 하기를 3번 되풀이 하였다(360 ml).

색소정제를 위하여 양이온 교환수지 SK 1B(H<sup>+</sup>)를 column에 충전시켜 위의 농축액을 흡착시켰으며 1% HCl-methanol로써 흡착된 색소를 용출하였다(2ml/min).

이를 감압농축하여 얻은 조색소를 0°C 암실에 저장하여 두고 본실험에 사용하였다.

위의 실험방법을 Fig.2에 표시하였다.

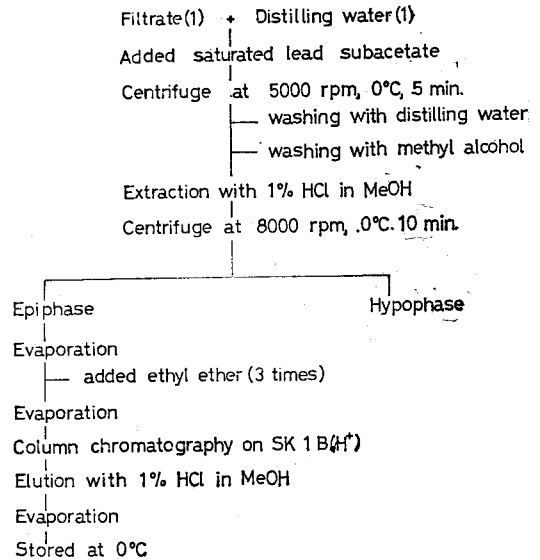


Fig. 2. Flow diagram for the separation and purification of raspberry anthocyanin by organic solvents and column chromatography.

3) pH

각 pH에 따른 anthocyanin안정도를 알아보기 위하여 pH 1, 2, 3, 3.7, 4, 5, 6, 7로 구분하였다. pH 1은 HCl-CH<sub>3</sub>COONa 완충용액, pH 2-7은 0.1 M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>-0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 완충용액을 사용하였다.

조색소액을 각 pH 용액으로 15배 희석하고 15°C에서 7일동안 매일 일정시간에 흡광도를 측정하여 색소잔존량을 조사하였다. 나무딸기 과즙색소의 λ<sub>max</sub>는 500~520 nm이므로 본 실험에서는 520 nm에서 흡광도를 측정하였다.

4) 온도

조색소액을 citrate phosphate 완충용액으로 원과즙의 pH인 3.7로 조절한 뒤 15배 희석하고 5°C, 15°C, 25°C, 40°C에서 일정시간마다 E 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 고온에서의 영향을 조사하기 위하여 water bath(70°C)에서 10, 20, 30, 60, 90분마다 일정량을 취하여 흐르는 물에 냉각시킨 후 흡광도를 측정하였다.

5) 유기산

유기산이 anthocyanin에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각종 유기산을 saturated fatty acid, monobasic acid와 polycarboxylic acid로 대별하여 조사하였다.

실험에 사용한 유기산의 종류는 saturated fatty acid, monobasic acid인 formic acid, acetic acid, propionic

acid, n-butyric acid 와 polycarboxylic acid 에 속하는 1염기성산인 glycolic acid, lactic acid, 2염기성산인 malic acid, malonic acid, tartaric acid, succinic acid, 3염기성산인 citric acid 를 사용하였다.

이상의 유기산 최종농도가 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 M 이 되도록 색소용액을 가하여 이를 40일간 상온(20°C)에 두고 흡광도를 측정하였다.

6) 무기염

여러가지 무기염—sodium chloride(NaCl), sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub>), sodium sulfate(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sodium phosphate monobasic(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)의 최종농도가 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M 이 되도록 색소액을 가하여 상온에 방치하고 일정시간마다 흡광도를 측정하였다.

7) 금속이온

금속이온에 대한 영향을 조사하기 위하여 Fe<sup>2+</sup>(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), Cd<sup>2+</sup>(CdCl<sub>2</sub>), Mn<sup>2+</sup>(MnSO<sub>4</sub>), Al<sup>3+</sup>(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), Zn<sup>2+</sup>(ZnSO<sub>4</sub>), Cu<sup>2+</sup>(CuSO<sub>4</sub>)등을 사용하였다.

금속이온의 농도를 10, 20, 30, 40 ppm 으로하여 색소용액을 첨가한 뒤 상온에 방치하고 일정시간마다 색소잔존량을 조사하였다.

결과 및 고찰

1. pH의 영향

15°C에서 7일간 저장시 각 pH에 따른 anthocyanin 함량을 조사한 결과 초기흡광도는 pH가 낮을수록 높았으며 시간의 경과에 따라 각 pH의 흡광도는 현저하게 감소되었다.

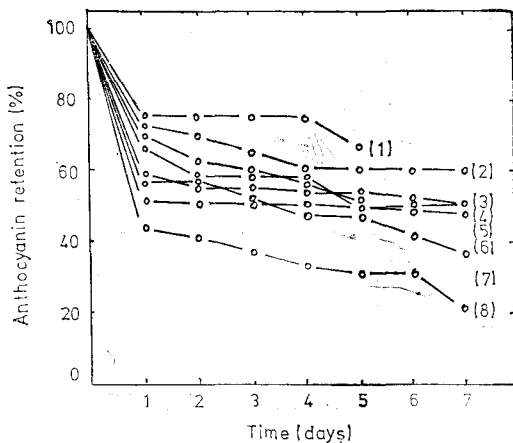


Fig. 3. Effect of pH on the retention of crude anthocyanins in citrate phosphate buffer (except pH 1) at 15°C.

- (1) pH 4.0 (2) pH 3.7 (3) pH 3.0
- (4) pH 1.0 (5) pH 5.0 (6) pH 2.0
- (7) pH 6.0 (8) pH 7.0

색소잔존율은 Fig. 3에 나타나 있는 바와 같이 pH 4가 가장 높으나 초기흡광도가 낮았기 때문에 pH 3.7과 비교하면 실제 잔존율은 오히려 pH 3.7이 높았다.

Daravingas<sup>24)</sup>는 pH 4.25에서 0.95로 낮아질수록 색소잔존율이 높았으며 분해반응은 pH 2.15보다 pH 0.95에서 더 빨리 진행하였다고 보고했다. 그런데 본 실험에서는 중성부근의 pH에서 anthocyanin 함량 감소율이 크게 나타났으며 과즙자체의 pH인 3.7에서 anthocyanin 잔존율이 가장 높게 나타났다. 한편 pH 2는 pH 5보다 잔존율이 낮게 나타났는데 이는 실험조건의 상이함으로 생각된다.

2. 저장온도의 영향

온도에 따른 변화를 검토한 결과 낮은 온도 일수록 색소잔존율이 높았다.

윤<sup>25)</sup>에 의하면 3일후의 색소잔존율은 40°C에서 약 48%, 20°C에서 약 85%, 10°C에서 약 97% 잔존한다고 보고하였으나 본 실험에서는 불과 6시간후의 잔존율은 40°C에서 약 28%였으며 25°C에서 약 50%, 15°C에서 약 60%, 5°C에서 약 70%로써 색소분해율이 더욱 높게 나타났다. (Fig. 4)

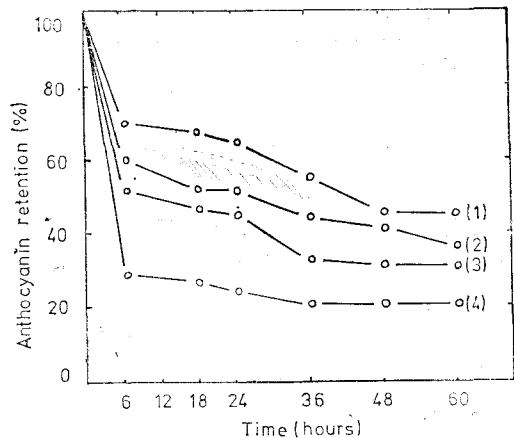


Fig. 4. Effect of storage temperatures on the retention of crude anthocyanins (pH 3.7). (1) 5°C (2) 15°C (3) 25°C (4) 40°C

한편 고온에서의 anthocyanin 색소에 미치는 영향을 조사한 결과 Fig. 4에서와 마찬가지로 초기에 파괴된 색소는 시간에 의해 비교적 많은 영향을 받지 않았다. (Table 1)

특히 90분후 pH 1의 색소잔존율은 약 70%로 가장 많았으며 그 다음 66.7%인 pH 4이며 pH 3.7은 약 53%로 나타났다. 이는 pH가 낮을수록 anthocyanin의 안정성이 크다는 앞의 보고와<sup>25,26)</sup> 본 실험의 결과가 일치하였다.

Table 1. Effect of pH on the thermal destruction of crude anthocyanins in buffered aqueous solution at 70°C

pH	Retention (%)					
	0	10	20	30	60	90
1.0	100	83.5	81.0	81.0	74.7	70.9
2.0	100	58.8	52.8	52.8	52.8	51.4
3.0	100	46.2	46.2	46.2	46.2	43.6
3.7	100	78.1	65.6	59.4	56.3	53.1
4.0	100	83.3	83.3	83.3	66.7	66.7
5.0	100	75.0	75.0	66.7	66.7	66.7
6.0	100	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8
7.0	100	67.7	61.3	61.3	61.3	61.3

3-1. 유기산의 첨가효과

1) 1염기성 포화지방산

Fig. 5에서 보는바와 같이 1염기성 지방산의 첨가 농도가 높을수록 색소용액의 흡광도는 비례적으로 증가되었다.

2.0 M formic acid 첨가시 무첨가구 보다 약 2.5배의 농색화 효과를 나타내었으며 그 외 propionic acid, acetic acid, n-butyric acid는 약 2배의 농색화 효과를 나타내었다. 첨가농도에 따른 농색화 순위는 formic

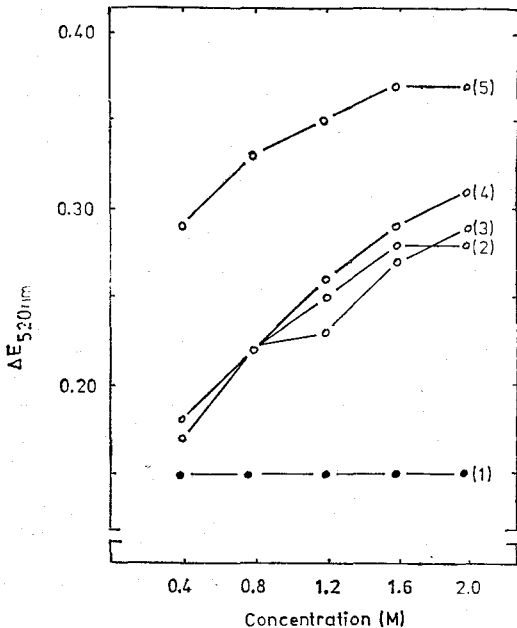


Fig. 5. Relationship between the enrichment of absorbance at 520nm of crude anthocyanins solution (pH 3.7) and concentration of saturated fatty acids monobasic.

- (1) control
- (2) n-butyric acid
- (3) acetic acid
- (4) propionic acid
- (5) formic acid

acid>propionic acid>acetic acid>butyric acid의 순서로 나타났다.

한편 유기산 첨가시 anthocyanin 농색화 효과와 유기산의 탄소수와의 관계를 검토하였으나 뚜렷한 결과를 얻지 못했다. 즉 탄소수가 1개인 formic acid는 효과가 가장 컸고 4개인 butyric acid는 가장 낮았으나 2개인 acetic acid는 3개인 propionic acid보다 오히려 낮았으므로 탄소수가 적을수록 농색화 효과가 증대되었다는 결론을 지을수가 없었다.

2) Carboxylic acid

2.0 M에서의 농색화 효과를 보면 무첨가구에 비하여 tartaric acid 약 4배, malic acid 약 3.9배, citric acid 약 3.8배, malonic acid와 lactic acid 약 3.7배 glycolic acid 약 3.3배로 나타났다.

한편 succinic acid는 0.5 M 이상 용해되지 않아 그 이상 농도에서의 측정이 불가능하였다.

Fig. 6와 같이 carboxylic acid는 anthocyanin을 농색화시키며 첨가농도 증가와 함께 농색화효과를 비례적으로 증대시켰다. 이 결과 실험에 사용된 모든 유기산은 anthocyanin에 대한 농색화 효과가 인정되어졌다.

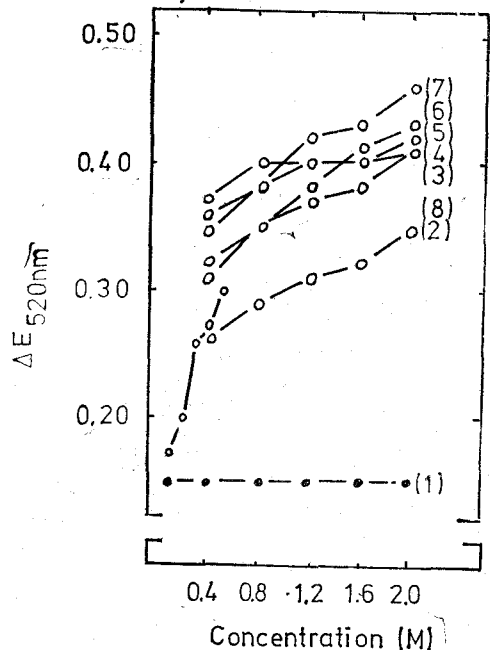


Fig. 6. Relationship between the enrichment of absorbance at 520nm of crude anthocyanins solution (pH 3.7) and concentration of carboxylic acid.

- (1) control
- (2) glycolic acid
- (3) lactic acid
- (4) malonic acid
- (5) citric acid
- (6) malic acid
- (7) tartaric acid
- (8) succinic acid

3-2. 저장중 유기산에 대한 흡광도변화

1) 1 염기성 포화지방산

1.2 M의 각 1 염기성 포화지방산을 첨가한 색소용액을 상온에서 40일 저장동안의 조사결과(Fig.7) 첨가초기에 농색화된 색소는 시간이 경과되어도 효과가 지속됨을 알 수 있었다.

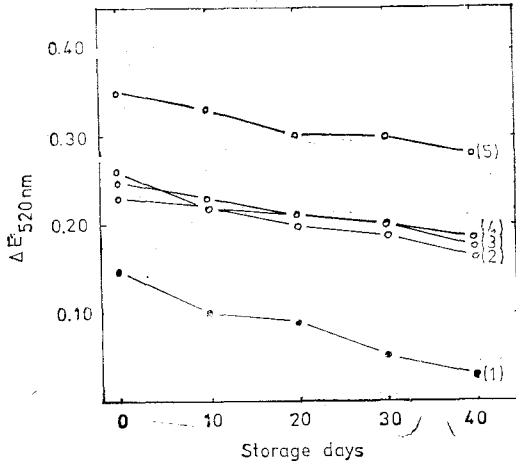


Fig. 7. Stability of the enriched absorbance at 520nm of crude anthocyanins solution (pH 3.7) during storage. (concentration; 1.2M)  
 (1) control (2) propionic acid  
 (3) n-butyric acid (4) acetic acid  
 (5) formic acid

2) Carboxylic acid

0.8 M의 각 carboxylic acid를 첨가한 색소용액을 1 염기성 포화지방산과 동일한 조건으로 조사한 결과를 Fig.8에 나타내었다.

40일 저장동안 malonic acid, glycolic acid 첨가구의 퇴색율이 50~60%이며 tartaric acid 첨가구는 약 39%, 그외 lactic acid, malic acid, citric acid 첨가구는 약 20%로써 저장초기 흡광도에 비하여 그 감소율은 비교적 완만하였다. 40일 저장후 안정화된 색소의 순위는 citric acid>malic acid>lactic acid>tartaric acid>malonic acid>glycolic acid로 나타났다.

특히 malic acid는 첨가후의 농색화가 크고 저장중 퇴색율이 낮으며 농색화의 지속성이 높게 나타났다.

3) Malic acid

Fig.9는 malic acid를 첨가 농도별로 저장하여 흡광도의 변화를 조사한 결과이다. 첨가농도가 높을수록 비례적으로 색소잔존율이 많았으며 일단 농색화된 색소는 저장기간 동안 잘 보존되어 있었다.

특히 2.0 M 첨가한 색소액은 40일 저장후 무첨가구보다 약 1.2배의 농색화 효과를 나타내었다.

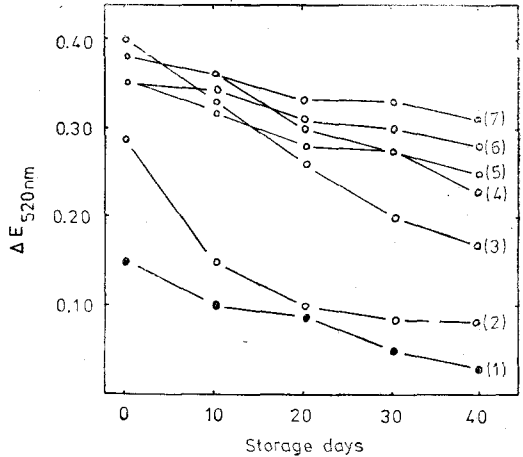


Fig. 8. Stability of the enriched absorbance at 520nm of crude anthocyanins solution (pH 3.7) during storage. (concentration; 0.8M)  
 (1) control (2) glycolic acid  
 (3) malonic acid (4) tartaric acid  
 (5) lactic acid (6) malic acid  
 (7) citric acid

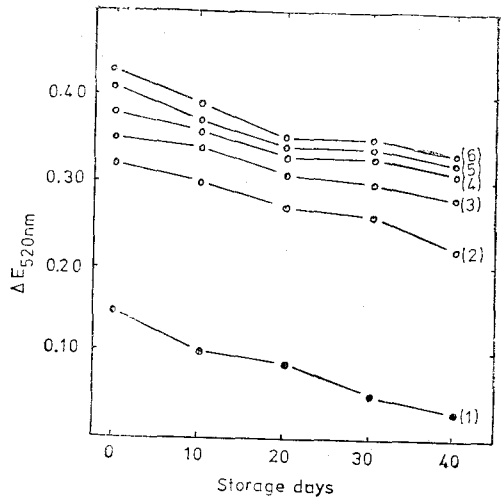


Fig. 9. Stability of the enriched absorbance at 520nm of crude anthocyanins solution (pH 3.7) during storage. (concentration of malic acid)  
 (1) control (2) 0.4 M  
 (3) 0.8 M (4) 1.2 M  
 (5) 1.6 M (6) 2.0 M

저장중 농색화 효과가 큰 유기산들에 대하여 유기산 자체의 이온화定數(Ka, pKa)와의 상관관계를 고려하였으나 이온화定數가 큰 순서인 citric acid, malic acid, lactic acid는 일치하였으나 그 외의 유기산들은 무관하였다. 한편 농색화 효과가 큰 citric acid, malic acid

는 나무딸기의 주요구성 유기산이기 때문에 색소안정성에 도움이 되었으리라 생각한다. 유기산을 첨가하므로 anthocyanin의 농색화 효과가 인정되어졌으며 40 일간의 저장기간중 안정하게 유지된 사실은 주목받을 만한 가치가 있다고 생각한다. 또한 이런 효과는 식품중에서 색소를 안정시키는데 효과가 있으리라고 믿는다.

4. 무기염의 첨가효과

여러가지 무기염의 첨가농도에 따른 anthocyanin의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

각무기염을 색소용액에 첨가하므로 농색화 효과는 무첨가구보다 sodium perchlorate, sodium chloride, sodium sulfate가 각각 2.5배, 2.4배, 2.3배 증가되었으며 sodium phosphate, monobasic은 약 2.1배 증가되었다. 무기염의 첨가농도가 증가됨에 따라 흡광도의 증대(anthocyanin의 농색화)는 유기산의 경우와 동일하게 비례적으로 증가되었다(Fig. 10).

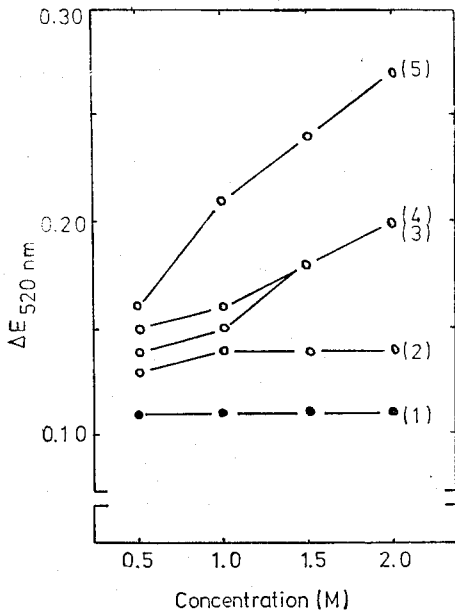


Fig. 10. Relationship between the enrichment of absorbance at 520nm of crude anthocyanins solution (pH 3.7) and the salt concentration.

- (1) control
- (2) phosphate
- (3) chloride
- (4) sulfate
- (5) perchlorate

이상의 결과로 무기염도 나무딸기 과즙색소를 농색화시키는 작용이 확인되어졌다. 무기염 첨가에 의한 농색화 효과는 무기염의 活量係數와의 관계, anthocyanin의 水和數 크기에 따라 증대한다는 보고<sup>12)</sup>가 있

으나 본연구자는 그 확실한 근거를 찾지 못하였다.鹽 첨가 효과가 색소액에 농도 증대를 가져왔으며 이는 색소이용에 유효하다는 관점에서 흥미있는 결과라고 생각한다.

1) Sodium perchlorate

무기염중 농색화 효과가 가장 우수한 sodium perchlorate에 대하여 농도별 흡수 spectra를 Fig. 11에 나타내었다.

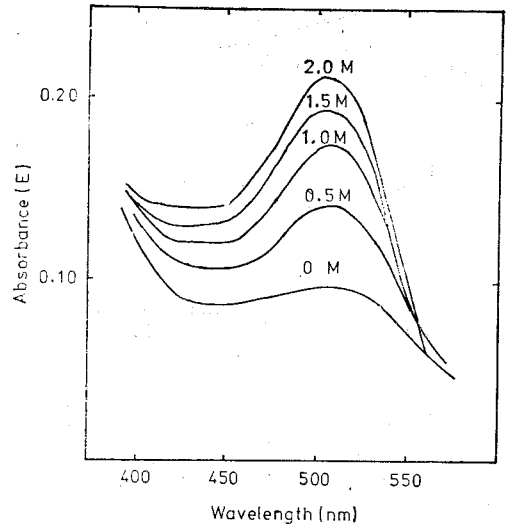


Fig. 11. Hyperchromic effect of perchlorate on the crude anthocyanins solution. (pH 3.7)

2.0 M 첨가구는 무첨가구 보다 약 2.5배의 흡광도 증대를 나타내었으며 sodium perchlorate의 농도가 높을수록 최대흡수 파장( $\lambda_{max}$ )이 520 nm→500 nm 쪽으로 이동했음을 관찰하였다. 이 사실로 미루어 볼때 sodium perchlorate의 농도가 높을수록 적색의 농색화를 인정할 수 있다.

한편 sodium perchlorate의 저장중 흡광도는 초기 5일 동안에 급격한 감소를 나타내었으며 그 이후는 비교적 감소가 완만하여서 일단 농색화된 색소는 안정화 되는 것을 알 수 있었다(Fig. 12).

5. 금속이온의 영향

일반적으로 anthocyanin 색소는 금속이온과 반응하여 chelate를 형성하여 변색을 가져온다고 알려져 있는데 나무딸기 anthocyanin 역시 Table 2에 나타난 금속이온과 결합하여 급격히 퇴색되어갔다.

금속이온을 농도별로 첨가하여 20일간 상온에 저장한 뒤 흡광도를 측정된 결과 저장 5일만에 크게 감소하였다.

이들중 Cu<sup>2+</sup>, 20 ppm 첨가시 색소잔존율이 14.3%

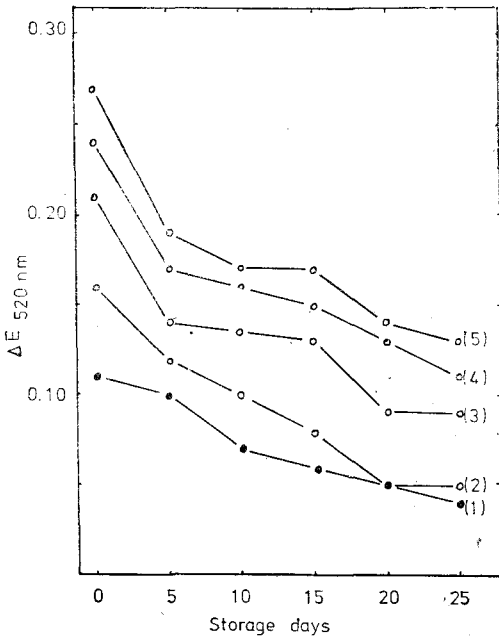


Fig. 12. Stability of the enriched absorbance of crude anthocyanins solution (pH 3.7) by perchlorate during storage.  
 (1) control (2) 0.5 M  
 (3) 1.0 M (4) 1.5 M  
 (5) 2.0 M

이며 Al<sup>3+</sup>, 10 ppm 첨가시 7.1%로써 가장 낮았다. 즉 감소율이 가장 큰 것은 Al<sup>3+</sup> 과 Cu<sup>2+</sup>이며 Fe<sup>2+</sup>의 감소율은 비교적 작았다.

요 약

나무딸기 과즙으로부터 추출한 anthocyanin 색소의 안정성에 관하여 pH, 온도, 유기산, 무기염, 금속이온 등에 대한 영향을 검토한 결과 특히 유기산과 무기염에 의하여 농색화 효과를 나타내었고 또한 지속적인 안정성을 가지므로 이를 관찰하여 보고한다.

(1) 상온에서 pH 1~7의 완충용액에 나무딸기 과즙 색소 anthocyanin을 가하였을 때 초기흡광도는 pH가 낮을수록 높았으며 7일간 저장 중 색소의 분해속도는 pH 1과 2가 과즙색소의 pH인 3.7보다 더 빨랐다. 총색소의 잔존량은 pH 7.0에서 가장 낮았고 pH 3.7에서 가장 많았다.

(2) 온도에 대한 영향은 40°C에서 6시간 후 색소 잔존율은 약 28%, 5°C에서 약 70%로써 온도가 낮을수록 색소잔존율이 높았다.

(3) 유기산 첨가시 흡광도 변화는 첨가농도 증가와 함께 색소액의 흡광도가 증대되었으며 그 순위는 formic

Table 2. Effect of metal ions on the retention of crude anthocyanin (pH 3.7)

Metal ions(ppm)	Pigment retention (%)	Storage time (days)				
		0	5	10	15	20
Fe <sup>2+</sup>	10	100	76.9	64.2	50.0	42.9
	20	100	76.9	61.5	30.8	23.1
	30	100	71.4	57.1	50.0	35.7
	40	100	71.4	57.1	42.9	35.7
Cd <sup>2+</sup>	10	100	71.4	42.9	—	21.4
	20	100	71.4	64.3	42.9	35.7
	30	100	71.4	50.0	42.9	42.9
	40	100	71.4	57.1	50.0	35.7
Mn <sup>2+</sup>	10	100	64.3	35.7	28.6	14.3
	20	100	78.6	64.3	57.1	50.0
	30	100	78.6	64.3	—	50.0
	40	100	64.3	42.9	28.6	28.6
Al <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10	100	64.3	35.7	21.4	7.14
	20	100	64.3	50.0	35.7	28.6
	30	100	64.3	35.7	28.6	21.4
Cu <sup>2+</sup>	10	100	57.1	35.7	—	—
	20	100	42.9	35.7	21.4	14.3
	30	100	35.7	35.7	28.6	21.4
Zn <sup>2+</sup>	10	100	64.3	42.9	42.9	42.9
	20	100	64.3	42.9	21.4	21.4
	30	100	64.3	35.7	28.6	28.6
	40	100	64.3	42.9	28.6	21.4
control	100	90.9	63.6	54.5	45.5	

acid>acetic acid>n-butyric acid>propionic acid로 나타났다.

Formic acid의 농색화 효과는 40일 저장후 무첨가구보다 약 10.3배이며 tartaric acid 약 4배, malic acid 약 3.9배, citric acid 약 3.8배 등의 순으로 농색화가 관찰되어졌다.

(4) 무기염 첨가농도에 따른 anthocyanin의 농색화 효과의 순위는 sodium perchlorate>sodium sulfate>sodium chloride>sodium phosphate, monobasic로 나타났다.

(5) 금속이온에 의하여 색소용액은 저장 5일에 크게 감소되었으며 저장중 Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>의 감소율이 가장 컸으며 Fe<sup>2+</sup>은 비교적 감소율이 작았다.

문 헌

1. Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I.; *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3476(1948).
2. Tibor Fuleki and Francis F.J.; *J. Food Sci.*, 33, 471(1968).
3. Wrostad, R.E. and Putnam, T.B.; *J. Food Sci.*, 34, 154(1969).

4. Luh, B.S., Stachowic, K., and Hsia, C.L.; *J. Food Sci.*, **30**, 300(1965)
5. Louis, C. Torre and Bruce H. Barritt; *J. Food Sci.*, **42**, 488(1977)
6. George Daravingas and Cain, R.F.; *J. Food Sci.*, **30**, 400(1965)
7. Liao, F.W.H. and Luh, B.S.; *J. Food Sci.*, **35**, 41(1970)
8. Hrazdina, G.; *J. Agr. Food Chem.*, **18**(2), 243 (1970)
9. Sakellariades, H.C. and Luh, B.S.; *J. Food Sci.*, **39**, 329(1974)
10. Thomas Phillip; *J. Food Sci.*, **39**, 449(1974)
11. 太田英明·茂島豊：日本食品工業會誌, **25**(2), 22 (1978)
12. 太田英明·茂島豊：日本食品工業會誌, **25**(2), 73 (1978)
13. Du, C.T. Wang, P.L. and Francis, F.J.; *J. Food Sci.*, **40**, 417(1975)
14. Tibor Fuleki; *J. Food Sci.*, **34**, 365(1969)
15. Du, C.T. Wang P.L. and Francis F.J.; *J. Food Sci.*, **39**, 1265(1974)
16. Tibor Fuleki; *J. Food Sci.*, **36**, 101(1971)
17. Du, C.T. and Francis, F.J.; *J. Food Sci.*, **40**, 1011(1975)
18. Antoine A. Puech, Constantine A. Rebeiz, Peter, B. Catlin and Julian C. Crane; *J. Food Sci.*, **46**, 775(1975)
19. Lynn, D.T.T.C. and Luh B.S.; *J. Food Sci.*, **39**, 735(1965)
20. Elias D. Dekazos; *J. Food Sci.*, **35**, 237(1970)
21. 津久井亞紀夫, 桑野和民, 三田村敏男, 谷村和八郎  
日本農藝化學會誌, **51**, 471(1977)
22. 朱光枝：韓國營養學會誌, **11**(3) 21(1978)
23. 朱光枝：韓國營養食糧學會誌, **11**(2), 21(1982)
24. Daravingas, G. and Cain, R.F.; *J. Food Sci.*, **33**, 138(1968)
25. 尹泰憲·李盛雨：韓國食品科學會誌, **11**(1), 63(1979)
26. Van Burean, J.P., Harazdina, G. and Robinson, W.B.; *J. Food Sci.*, **39**, 325(1974)