J. Korean Soc. Food Nutr.
23 (2), 279 ~ 286 (1994)

포도과피 Anthocyanin 색소의 분리 및 안정성

심기환† · 강갑석* · 최진상 · 서권일 · 문주석
경상대학교 식품공학과
*부산전문대학 식품가공과

Isolation and Stability of Anthocyanin Pigments in Grape Peels

Ki-Hwan Shim†, Kap-Suk Kang*, Jine-Shang Choi, Kwon-Il Seo and Ju-Seok Moon
Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660 - 701, Korea
**Dept. of Food Processing, Pusan Junior College, Pusan 616 - 090, Korea*

Abstract

Anthocyanins were isloated and identified from grape peels which were wasted much in Korea, and their characteristics were as follows. Isolated pigments from grape peels were 11 varieties such as 5 varieties of 3,5-diglucoside (DG), 6 varieties of 3-monoglucoside (MG), and acylated pigment was 2 varieties of them. Malvidin was 4 varieties, petunidin, peonidin and delphinidin 2 varieties in each, and cyanidin 1 variety of 11 varieties. Malvidin-3,5-diglucoside and peonidin-3,5-diglucoside of anthocyanins were above 48% in total anthocyanins content of 114.99mg/g in dried skins. Breakdown of anthocyanins was higher become intimate neutral pH, but stable to storage period for 7 days. Hyperchromic effects were showed when sugars were added in pigment extract of grape peels, the highest value was glucose and the next ordor was fructose and sucrose. Breakdown velosity of anthocyanins was higher when ascorbic acid was added, but its velosity was reduced in anaerobic state. Absorption degree by organic acid treatment was higher than control, and anthocyanins were stable to storage period for 7 days.

Key words : grape peels, anthocyanins, isolation, stability

서 론

식품의 색은 향기와 더불어 우리의 기호를 만족시켜 식욕에 영향을 주는 중요한 요인이다. 식품을 먹을 때는 먼저 색상을 본 다음 향미를 느끼는 것이 보통이므로 처음에 느낀 색의 이미지가 향미에 영향을 주는 것은 당연하다.

식품의 색은 식품의 가치와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 식품가치를 높이기 위해 식품가공중에 각종 색소를 첨가하거나 착색하는 것이 널리 이용되고 있는데, 합성 타르계 색소 등은 인체에 여러가지 나쁜 영향이 알려져 있으므로 이들을 첨가할 경우에는 신중한 고려가 필요하다. 이에 따라 천연색소를 식품에 이용하는 것이 활발히 연구되고 있으며[1-7], chromatography를 이용한 anthocyanins의 분리기술이 개발되고 있다[8-12]. 그러나 천연색소는 매우 불안정하므로 색소의 안전성 및 착색성 등의 검토가 필수적이고, 그외 이화학적 성질을 구명하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 농산물 폐자원의 이용성을 검토하고자 다른 과실에 비하여 월등하게 anthocyanins을 많이 함유하고 있으나 대부분 버려지고 있는 포도과피중의 색소를 분리 및 정제하고, 분리색소의 안정성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 재료는 1992년 경남 함안군 소재 포도주 공장에서 포도즙을 추출한 폐과피를 건조하여 저온저장하면서 사용하였다.

†To whom all correspondence should be addressed

Anthocyanins의 추출

건조한 포도 과피 2kg을 채취하여 1% HCl/MeOH을 넣고 homogenizer로 5분간 마쇄한 다음 0°C 암소에서 2일간 방치한 뒤 소량의 celite (Fulka AG)를 넣고 Whatman No. 1 여과지를 깐 Büchner funnel로 흡인여과하였으며, 잔사에 남아있는 색소는 동일용매로 반복 추출, 여과한 후 상기 여과액과 합하여 anthocyanins의 분리용 시료로 하였다.

Anthocyanins의 분리 및 정제

Anthocyanins의 분리는 황과 안의 방법[6]에 준하여 행하였다. 즉, 여과액을 rotary vacuum evaporator로 약 30°C에서 1000ml로 농축하고, 분액여두에 과잉의 petroleum ether를 4회 가하였다. 다시 ethyl ether, ethyl acetate 순으로 반복 세척한 후 chloroform을 처리하여 10시간 방치하고 상부 색소층을 rotary vacuum evaporator로 감압, 농축시켜 Amberlite IR-120 (Fulka AG)을 충진시킨 column (3.5×50cm)에 색소 농축액을 주입한 뒤 증류수로 씻었다. 흡착된 anthocyanins을 0.1% HCl/MeOH로 용출시켜 농축한 색소액을 종이 크로마토그래피로 (PPC)서 각각 색소의 Rf치를 측정하고 형광유무를 확인하였다. 다시 여과지에 색소액을 spot한 후 같은 용매로 24시간 전개하여 anthocyanins을 충분히 분리하여 건조시키고 각 분리대별로 절단하였다. 절단한 색소대는 0.1% HCl/MeOH로 용출하여 색소를 모아 감압 농축하였다. 건조된 색소를 ethyl ether로 세척하고 0.1% HCl/MeOH에 용해시켜 상기의 방법으로 PPC하여 정제된 색소를 0.1% HCl/MeOH에 용해하여 하룻밤 방치한 뒤 질소 가스를 통과시켜 감압농축하여 건조시키고, 0.01% HCl/MeOH에 용해하여 spectrophotometer를 이용하여 240~640nm에서 흡광도를 측정하였다. PPC에 사용한 용매계는 Table 1과 같으며, Rf치를 측정하여 Harborne 값[11]과 비교하였다.

Anthocyanins의 광학적 성질

Anthocyanins의 흡수 spectra는 BAW, 1% HCl/MeOH로 정제한 색소를 0.01% HCl/MeOH에 용해시켜 흡광도를 측정하였다. 이때 blank는 0.01% HCl/MeOH를 사용하였고, $\lambda_{vis.max}$의 이동은 3% $AlCl_3$용액을 가하여 5분 후 조사하였다[13].

Anthocyanins의 부분적 가수분해

감압 농축한 anthocyanins 색소액을 시험관에 넣고 1N HCl을 가하고 80°C water bath상에서 가수분해하면서 경시적으로 분해액을 채취하여 iBHWw 용매계로 PPC를 행하여 Rf값을 측정하고 형광검정을 하였다[13].

Aglycone과 당분자의 확인

정제된 색소에 2N HCl 2ml를 가하여 80°C water bath상에서 100분간 가수분해시킨 뒤 냉각시켜 isoamyl alcohol을 가하여 aglycone을 추출한 다음 감압 농축하여 BAW, Forestal 및 FHW로 PPC를 행하여 Rf값과 가시부 및 자외부의 색을 분류하였다. 그리고 남은 농축액을 FHW로 PPC하고 aglycone층을 절단하여 0.01% HCl/MeOH로 용출시켜 $\lambda_{vis,max}$를 측정하고 $AlCl_3$를 가하여 $\lambda_{vis.max}$를 측정하였다. 수층부는 5% NaOH로 중화시킨 뒤 감압 농축하고 pyridine을 가하여 당을 녹이고, pyridine을 휘발시켜 소량의 증류수에 용해하여 PW로서 표준물질 (glucose, galactose, arabinose 및 rhamnose)과 함께 co-chromatography를 행하고 alanine hydrogen phosphate로 발색시켜 당분자를 검출하였으며, 동시에 전항 anthocyanins의 부분적 가수분해에서 얻어진 중간색소의 당분자의 검출도 실시하였다[13].

Table 1. Solvent systems for paper chromatography

Abbreviation	Composition	Proportion (v/v)	Layer used	Solvent used for
iBAW	Isobutanol-acetic acid-water	8 : 2 : 3	Miscible	Anthocyanins
BAW	n-Butanol-acetic acid-water	4 : 1 : 5	Upper	Anthocyanins and aglycones
iBHWw	Isobutanol-hydrochloric acid-water	1 : 2 : 6	Miscible	Anthocyanins
BH	n-Butanol-2N hydrochloric acid	1 : 1	Upper	and products
AHW	Acetic acid-hydrochloric acid-water	15 : 3 : 82	Miscible	of partial hydrolysis
HW	Hydrochloric acid-water	1 : 99	Miscible	Anthocyanins
Forestal	Acetic acid-hydrochloric acid-water	30 : 3 : 10	Miscible	Aglycones
FHW	Formic acid-hydrochloric acid-water	5 : 2 : 3	Miscible	Aglycones
PW	Phenol-water	4 : 1	Miscible	Sugars
iPAm	Isopropanol-28% ammonia water	7 : 3	Miscible	Organic acids

Acyl화 색소의 유기산 분자의 확인

근적외부 흡수 스펙트럼에 peak가 있는 색소는 그 0.01% HCl/MeOH을 10ml로 농축하여 10% NaOH 용액으로 알칼리성으로 하여 수소가스를 채워 2시간 정도 방치한 후 3N HCl을 가하여 약산성으로 하고 ethyl ether로서 유기산을 추출하였다. 그 추출액을 *p*-coumaric acid, caffeic acid 등으로서 iPAm으로 PPC하여 자외부에서 Rf값을 측정하고 색상을 기록하였다. 또한 유기산의 수용액을 자외부의 $\lambda_{vis.max}$를 측정하여 확인하였다[13].

Anthocyanins의 조성 및 정량

상기의 추출방법으로 처리한 색소추출액에 0.01% HCl/MeOH로 정용하여 검량곡선을 작성하고 각각 anthocyanins의 $\lambda_{vis.max}$에서 흡광도를 측정하여 계산하였다.

pH 영향

색소의 안정성에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH를 1.0~7.0으로 구분하여 각 pH별 완충액 49 ml와 색소액 1ml를 혼합하여 변화를 보았으며, 이혼합액을 test tube (24×210mm)에 넣고 밀봉한 뒤 저장하면서 일정 시간마다 각 pH별 흡광도의 변화를 조사하여 색소 잔존율을 %로 나타내었다[4].

당류의 영향

색소액에 glucose, fructose 및 sucrose를 각각 1mol 농도씩 가하여 530nm에서 흡광도의 변화를 관찰하였다.

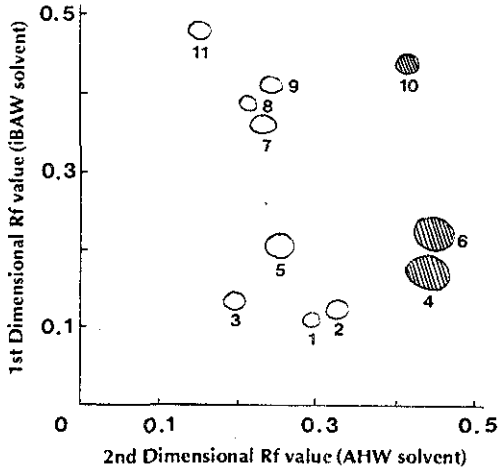

Fig. 1. Two dimensional paper chromatograms of anthocyanins extracted from grape peels.
◍ : Fluorescence, ○ : Bathochromic shift

Ascorbic acid의 영향

색소액 100ml에 ascorbic acid 50mg을 가하고, ascorbic acid 50mg에 thiourea 50mg을 가하여 저장하면서 색소 잔존율을 %로 나타내었고, 또한 ascorbic acid 50mg과 thiourea 50mg을 함유한 색소액에 liquid paraffin을 도포한 뒤 4°C에서 냉각시키고 산소를 차단하기 위하여 진공 desiccator내에서 30분간 흡입을 행하여 용존산소의 양을 최소로하여 저장하였다[4].

유기산의 영향

유기산으로서는 citric acid, succinic acid, maleic acid 및 tartaric acid를 0.5mol의 농도로 색소액에 가하여 경시적으로 530nm에서 흡광도의 변화를 측정하였다[4].

결과 및 고찰

Anthocyanins의 분리

포도 과피 색소를 iBAW와 AHW로 2차원 전개를 행한 결과는 Fig. 1과 같다. 색소형은 11종으로서 band 1과 2는 명확한 형광없이 밝은 색깔을 나타내었고, band 4와 6은 형광을 나타냄으로써 3,5-diglucoside (3,5-DG)이며, band 10도 형광이 있어 이들 Rf치에서 3,5-DG의 acyl화 색소라고 생각되었다. Band 3, 5, 7, 8 및 9는 3-monoglucoside (3-MG)의 계열이고, band 10은 이들의 acyl화 색소라고 생각된다. Koeppen과 Basson[14]은 Barlinka 포도로 부터 5종의 결정화된 anthocyanin을 분리하였는데, 그들은 onein (malvidin-3-glucoside), mono-*p*-coumaroyl onein, peonidin, petunidin 및 delphinidin 계였다.

Anthocyanins의 광학적 성질

정제한 anthocyanins의 0.01% HCl/MeOH의 흡수 스펙트럼을 측정하여 각각의 특징을 Table 2에 표시하였다. 즉 band 1, 2, 3, 5 및 8은 $AlCl_3$액의 첨가에 의해 $\lambda_{vis.max}$의 침색이동이 인정되므로 link에 *o*-hydroxylation이 존재하는 색소라고 생각된다. Band 10과 11은 309nm 부근에 조그만 peak가 있으므로 acyl화 색소이고, $E_{440}/E_{vis.max}$이 18 이상인 band 3, 5, 7, 8, 9 및 11은 3-MG의 계열이고, 나머지는 3,5-DG 계열이라고 생각된다.

Anthocyanins의 Rf값과 색깔 특징

각 개별 색소와 aglycone을 각종 용매계로 전개하여 구한 Rf값과 가시광선 및 자외선하에서의 색깔을 나타낸 결과는 Table 3과 같다. MG 계열은 DG 계열보다 물에 대한 용해도가 적기 때문에 수용성용매계에서는 DG 계열 보다 Rf값이 낮고, 유기성용매계에서는 반대로 DG 계열이 MG 계열보다 Rf값이 낮았으며, acyl화 색소는 MG 및 DG에 대해서 유기성용매계에서는 Rf값이 높았고, 수용성용매계에서는 Rf값이 낮았다.

가시광선 및 자외선하에서의 색깔을 Harborne 값[11]과 비교하면 band 1과 2는 delphinidin 및 petunidin의 3, 5-DG이고, band 3과 5는 각각 delphinidin과 petunidin의 3-MG로 추정되며, band 10은 형광을 나타내고 유기성용매계에서 Rf값이 DG 계열보다 높고 수용성용매계에서는 낮았으므로 malvidin의 3, 5-DG acyl화 색소로 생각된다.

Table 2. Spectrophotometric data of individual anthocyanins in grape peels

Bands	λ_{max} in 0.01% HCl /MeOH (nm)		$E_{440}/E_{vis.max}$ (%)	Shift with $AlCl_3$ (nm)
1	279	534	13	+28
2	279	533	11	+12
3	275	526	20	+21
4	277	533	10	0
5	275	535	20	+22
6	277	522	11	0
7	277	535	20	0
8	279	528	23	+18
9	278	523	26	0
10	281	309 536	11	0
11	279	309 538	23	0

Anthocyanins의 가수분해에 의한 중간생성물

Anthocyanins의 부분적 가수분해액에서 10~30분까지의 시료를 취하여 iBHWw 용매로 PPC한 결과는 Fig. 2와 같다. Rf치에 따라 UV light하에서 형광을 나타내는 부분과 밝은 색깔을 보이는 것, aglycone, 3-monoglucoside, 5-monoglucoside 및 3,5-diglucoside로 구분하여 표시하였다. Rf치가 가장 낮은 위치에는 aglycone이 나타났으며, 3,5-DG, 3-MG, 5-MG, acyl화 3,5-DG, acyl화 3-MG의 순으로 Rf값이 높게 나타났다. 형광은 malvidin과 peonidin의 5 위치 배당체에 전부 명확하게 나타났으며, delphinidin과 petunidin의 5위치 색소에는 밝은 색깔을 나타내었다.

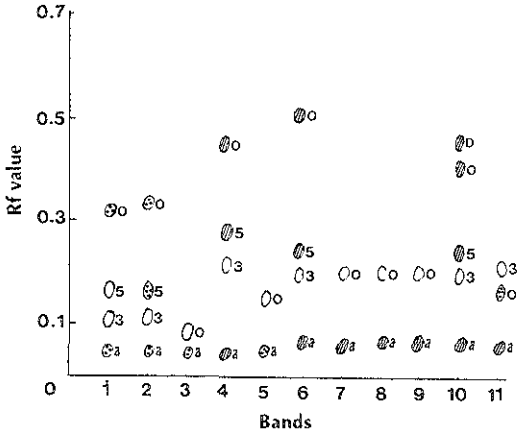

Fig. 2. Paper chromatograms of partial hydrolysis products anthocyanins extracted from grape peels.
O : original pigment, A : aglycone
3 : 3-monoglucoside, 5 : 5-monoglucoside,
D : 3,5-diglucoside
◍ : Fluorescence, ⊙ : Bright color } under U.V. light

Table 3. Properties of individual anthocyanins of the grape peels with paper chromatography

Bands	Rf values				Colors	
	BAW	BH	AHW	HW	Visible light	U.V. light
1	0.15	0.03	0.28	0.08	Pale purple	Bright purple
2	0.23	0.04	0.30	0.08	Pale purple	Bright purple
3	0.24	0.09	0.18	0.03	Pale purple	Dull purple
4	0.29	0.03	0.39	0.12	Light red purple	Fluo. purple
5	0.32	0.11	0.21	0.04	Pale purple	Dull purple
6	0.33	0.10	0.44	0.17	Dull red	Fluo. pink
7	0.38	0.15	0.29	0.06	Red purple	Dull purple
8	0.38	0.25	0.26	0.07	Purplish red	Dull purplish red
9	0.39	0.27	0.32	0.09	Light red	Dull purplish red
10	0.41	0.33	0.37	0.09	Light red purple	Fluo. purple
11	0.46	0.50	0.20	0.03	Light red purple	Light purple

Fluo : Fluorescence

Aglycone과 당분자의 확인

정제된 anthocyanins 색소의 산가수분해액에 isoamyl alcohol을 가하여 aglycone류로 전환시켜 FHW와 Forestal 용매계로 2차원 PPC하여 No. 1~5의 aglycone spot를 얻었다(Fig. 3). Anthocyanins의 가수분해액에서 isoamyl alcohol로 전환한 각 aglycone을 앞의 색소액과 co-chromatography를 행한 결과 band 1과 3 aglycone은 No. 1, band 2와 5는 No. 2, band 8은 No. 3, band 4, 7, 10 및 11은 No. 4, band 6과 9는 No. 5와 일치하였다. 이들의 aglycone은 Naotoshi 등[19]의 보고와 같이 *Rf* 치, 형광성, $\lambda_{vis.max}$ 및 $AlCl_3$액 첨가에 의한 shift의 유무 등의 제성질이 각각 delphinidin, petunidin, cyanidin, malvidin 및 peonidin이라고 생각된다. 또 잔층에서 pyridine으로 추출한 액에 대하여 당 분자를 확인한 결과 포도당만이 검출되었다.

Acyl화 색소에 결합한 유기산의 확인

Acyl화 색소라고 예상되는 band 10과 11 색소를 알칼리 분해하여 유리시키고 ether 분획으로 채취하여 흡수 peak, Rf치 및 형광성 등을 측정한 결과는 Table 4와 같이 *p*-coumaric acid만이 검출되었다.

Anthocyanin의 조성 및 함량

앞의 결과에서 포도 과피 중의 anthocyanins 색소는 11종이 동정되었으며, 그 조성과 함량은 Table 5와 같

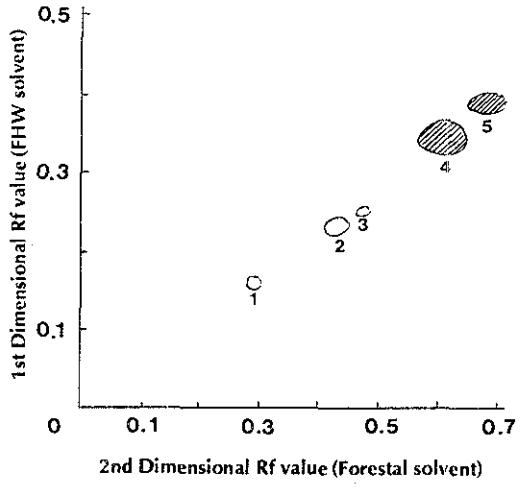

Fig. 3. Two dimensional paper chromatograms of anthocyanins extracted from grape peels.
◍ : Fluorescence, ○ : Bathochromic shift

Table 4. Detection of the organic acid in acylated anthocyanins of grape peels

Organic acid in anthocyanins	Rf value in iPAm	Color in	
		U.V. light	λ_{UVmax} in MeOH
Band 10	30	Fluo. blue	307
Band 11	30	Fluo. blue	307
p-Coumaric acid	30	Fluo. blue	310
Caffeic acid	20	Fluo. blue	328
Ferulic acid	25	Fluo. blue	320
Chlorogenic acid	15	Fluo. blue	333

Fluo. : Fluorescence

Table 5. Identification and content ratios of the anthocyanins in grape peels

Pigment	Name of anthocyanins	Content of anthocyanins (mg/g, dry weight)	Relative ratio of pigment (%)
1	Delphinidin-3,5-diglucoside	2.07	1.8
2	Petunidin-3, 5-diglucoside	4.48	3.9
3	Delphinidin-3-monoglucoside	3.68	3.2
4	Malvidin-3, 5-diglucoside	33.12	28.8
5	Petunidin-3-monoglucoside	11.04	9.6
6	Peonidin-3, 5-diglucoside	27.25	23.7
7	Malvidin-3-monoglucoside	11.73	10.2
8	Cyanidin-3-monoglucoside	4.03	3.5
9	Peonidin-3-monoglucoside	7.02	6.1
10	Malvidin-3, 5-diglucoside acylated with *p*-coumaric acid	4.36	3.8
11	Malvidin-3-*p*-coumaroyl-monoglucoside	6.21	5.4
Total		114.99	100.0

다. 11종의 anthocyanin 중 malvidin계가 4종, petunidin계, peonidin계 및 delphinidin계가 각각 2종, cyanidin계가 1종이었다. 건조 포도과피 1g 중에는 114.99 mg의 anthocyanins이 함유되어 있었으며, 그 중 가장 많은 anthocyanins은 malvidin-3-monoglucoside로 28.8%, 다음은 peonidin-3,5-diglucoside로 23.7%였다. Naotoshi 등[15]은 Bailey Alicante A 포도과피로 부터 12종의 anthocyanin을 분리 동정하였는데, 본 연구의 결과와 비교하면 acyl화 peonidin-3,5-diglucoside와 peonidin-3-(*p*-coumaroyl)-mono-glucoside가 더 있었지만 cyanidin-3-monoglucoside는 없었던 것과 anthocyanins 조성에 있어서 차이는 여러 품종의 폐과피를 사용한 것과 재배 토양에서 비롯되는 것으로 추측된다.

pH의 영향

pH가 포도과피 anthocyanins 색소에 미치는 영향(Fig. 4)은 pH가 중성에 가까워질수록 색소의 파괴가 많았으나, 저장기간에는 다소 안정한 경향을 나타내었다. pH가 높아짐에 따라 색소 파괴가 많아지는 현상은 anthocyanins이 안정한 양 ion형으로 부터 불안정한 비 ion형으로 되었기 때문이며, 이 결과는 오미자 anthocyanin의 경우와 유사하였다[4].

당류의 영향

당류가 포도 과피 anthocyanins의 안정성에 미치는 영향은 Fig. 5와 같다. 당을 1mol의 농도로 첨가했을 때의 농색화 현상은 대조구에 비하여 glucose가 가장 높았으며, fructose, sucrose의 순이었다. 당을 첨가한 시료를 저장하면서 흡광도를 측정한 결과 fructose, glucose 및 sucrose순으로 anthocyanins의 파괴가 많았는데, 이 결과는 양 등[4]은 오미자 anthocyanins에서 농색화가 sucrose, fructose 및 glucose순으로 높았고, 당용액의 저장시 fructose, sucrose 및 glucose순으로 anthocyanins을 파괴한다는 보고와는 다른 결과로서 이는 색소 조성상의 차이로 생각된다.

Ascorbic acid의 영향

포도과피 색소의 안정성에 미치는 ascorbic acid의 영향에 대한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 공기를 차단한 상태와 차단하지 않은 상태 모두 ascorbic acid만 첨가한 경우 anthocyanins의 파괴 속도가 빨랐으며, ascorbic acid와 thiourea를 첨가한 시료에서는 anthocyanins의 파괴 속도가 둔화되었다. 또한 공기를 차단한 상태가 공기를 차단하지 않은 상태보다 색소를 파괴하는 정도가 적었다. 이는 양 등[4]의 보고와 일치하였고, Grommeck와 Markakis[16]은 anthocyanins의 파괴에 ascorbic acid와 O_2가 synergistic manner에 의해 관여한다고 하였으며, ascorbic acid의 농도차 보다 O_2의 농도차에 의해서 더 큰 영향을 받는다고 보고하였다.

유기산의 영향

포도과피 색소의 안정성에 미치는 유기산의 영향을 조사한 결과(Fig. 7), 대조구에 비하여 유기산의 첨가에 의하여 흡광도가 증가하였다. 농색화현상은 저장기

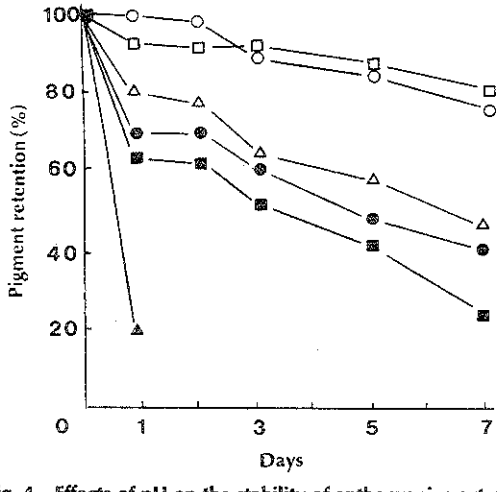

Fig. 4. Effects of pH on the stability of anthocyanins extracted from grape peels.
○—○ : pH 1, □—□ : pH 2, △—△ : pH 3
●—● : pH 4, ■—■ : pH 5, ▲—▲ : pH 6

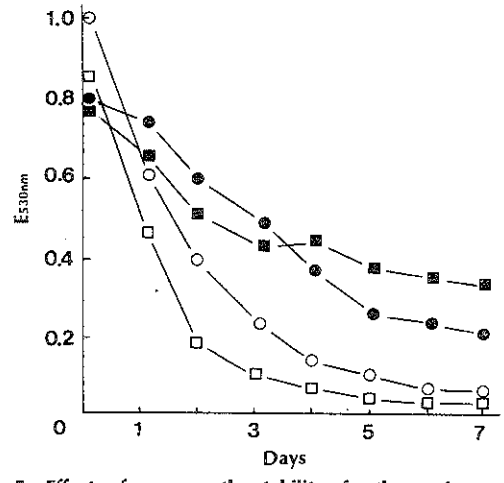

Fig. 5. Effects of sugars on the stability of anthocyanins extracted from grape peels.
■—■ : control, ●—● : fructose
□—□ : sucrose, ○—○ : glucose

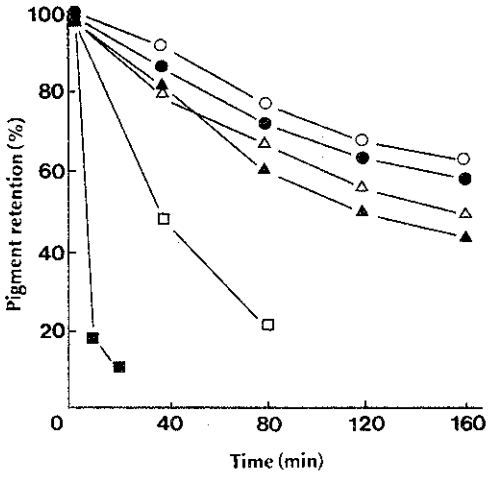

Fig. 6. Effects of ascorbic acid on the stability of anthocyanis extracted from grape peels.
Anaerobic
○—○ : ACN (100mg)
□—□ : ACN (100mg) + ASC (50mg)
△—△ : ACN (100mg) + ASC (50mg) + TU (50mg)
Aerobic
●—● : ACN (100mg)
■—■ : ACN (100mg) + ASC (50mg)
▲—▲ : ACN (100mg) + ASC (50mg) + TU (50mg)
ACN : anthocyanin, ASC : ascorbic acid,
TU : thiourea

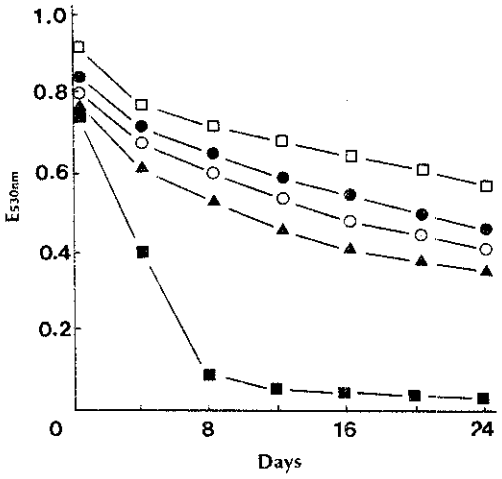

Fig. 7. Effects of organic acids on the stability of anthocyanins extracted from grape peels.
■—■ : control □—□ : maleic acid
●—● : tartaric acid ○—○ : citric acid
▲—▲ : succinic acid

간을 통하여 비교적 안정한 경향이었다. Maleic acid는 대조구에 비하여 가장 높은 흡광도를 유지하였고, 저장기간 중의 색소유지 효과도 양호하였다. 유기산은 anthocyanins 색소를 보호하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Campbell Early 포도[17] anthocyanins에 유기산을 농도별로 첨가하였을 때 유기산의 농도가 높을수록 색소의 안정성이 높았다는 보고와 일치하였다.

요 약

우리나라에서 대량으로 폐기되고 있는 포도과피를 이용하여 천연색소인 anthocyanins을 분리, 동정하고 그들의 이화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다. 분리한 색소형은 11종으로서 3,5-DG 계열이 5종, 3-MG 계열이 6종이었으며, 그 중 acyl화 색소가 2종이었다. 11종의 anthocyanins중 malvidin계가 4종, petunidin계, peonidin계 및 delphinidin계가 각각 2종, cyanidin계가 1종이었다. 그리고 malvidin-3,5-diglucoside와 peonidin-3,5-diglucoside가 총 anthocyanins 114.99 mg/g 중 48% 이상이었다. pH가 중성에 가까워질수록 색소의 파괴가 많았으며, 7일까지의 저장기간에는 안정하였다. 포도과피의 색소액에 각종 당을 첨가하였을 때 농색화현상은 glucose가 가장 높았으며, fructose, sucrose순이었다. 색소액에 ascorbic acid를 첨가하였을 경우 anthocyanins의 파괴 속도가 빨랐으며, 산소를 제거하였을 경우에는 파괴 속도가 둔화되었다. 유기산의 첨가에 의하여 대조구보다 높은 흡광도를 유지하였으며, 7일간의 저장기간에도 안정하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 학술연구진흥재단의 연구비 지원에 의한 결과의 일부이며 이를 감사드린다.

문 헌

1. Thomas, P. : Utilization of plant pigments as food colorants. *Food Prod. Dev.*, **9**, 50 (1975)
2. Francis, F. J. : Anthocyanins as food colors. *Food Technol.*, **29**, 52 (1975)
3. Ronale, E. W. and David, A. H. : Identification of anthocyanins and distribution of flavonoids in Tamarillo fruit. *J. Sci. Fd. Agric.*, **25**, 1221 (1974)
4. 양희천, 이종문, 송기결 : 재배 오미자의 anthocyanin과 그의 안정성에 관하여. 한국농화학회지, **25**, 35 (1982)
5. 신말식, 안승요 : Elderberry anthocyanin에 관한 연구. 한국식품과학회지, **12**, 305 (1980)
6. 황인경, 안승요 : 머루 anthocyanin에 관한 연구. 한국농화학회지, **4**, 183(1975)

7. 李載昌, 苦名孝, 宇都宮直樹, 片岡郁雄 : 포도의 착색 생리에 관한 연구. 한국원예학회지, **20**, 55(1979)
8. Wilkinson, M., Sweeny, J. G. and Lacobucci, G. A. : High-pressure liquid chromatography of anthocyanidins. *J. Chromato.*, **132**, 349 (1977)
9. Manley, C. H. and Shubiak, P. : High pressure liquid chromatography of anthocyanins. *J. Inst. Can. Food Sci. Technol.*, **8**, 35 (1975)
10. Geza, H. : Column chromatographic isolation of the anthocyanidin-3,5-diglucosides from grapes. *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 243(1970)
11. Harborne, J. B. : The chromatographic identification of anthocyanin pigments. *J. Chromato.*, **1**, 473 (1958)
12. Saburo, A. and Naotoshi, M. : Studies on anthocyanin pigments in fruits harvested in Japan ; Part I. On anthocyanin pigments in a purple hybrid grape variety. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **23**, 101 (1976)
13. Naotoshi, M., Masushi, Y., Hideaki, O., Yutaka, O. and Saburo, A. : Studies on anthocyanin pigments in fruits harvested in Japan : Part IV. On anthocyanin pigments in grape peels of Bailey Alicante A (teinturier variety). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **24**, 7 (1977)
14. Koeppen, B. H. and Basson, D. S. : The anthocyanin pigments of Barlinka grapes. *Phytochemistry*, **5**, 183 (1966)
15. Naotoshi, M., Masushi, Y., Hideaki, O., Yutaka, O. and Saburo, A. : Studies on anthocyanin pigments in fruits harvested in Japan. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **24**, 8 (1977)
16. Grommeck, R. and Markakis, P. : The effect of peroxidase on anthocyanin pigments. *J. Food Sci.*, **29**, 53 (1964)
17. Hideaki, O. and Yutaka, O. : Effects of organic acids on anthocyanin pigment from juice of Campbell Early grapes. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **25**, 22 (1978)

(1994년 1월 28일 접수)