

## 자색고구마 색소의 안정성에 관한 연구

이란숙 · 임종환 · 김선재 · 정병춘\*

목포대학교 식품공학과, \*호남농업시험장 목포시험장

### Study on the Stability of Anthocyanin Pigment Extracted from Purple Sweet Potato

Lan-Sook Lee, Jong-Whan Rhim, Seon-Jae Kim and Byeong-Chun Chung\*

Department of Food Engineering, Mokpo National University

\*Mokpo Experiment Station, Honam Agriculture Experiment Station

#### Abstract

Stabilities of purple sweet potato (PSP) anthocyanin pigment on pH, sugars, organic acids, metal ions, ascorbic acid and light were investigated to provide the basic information for utilization of PSP as a potential source of anthocyanin pigment. pH has a marked influences on the color of the PSP anthocyanin solution; i.e., at low pH the color of PSP was more intense and stable. It showed characteristic bathochromic shift as the pH of the solution increased. Among the sugars tested, glucose showed a protective effect on the color of PSP pigment to raise the color intensity and stability, while sucrose and fructose showed an adverse effect. Addition of organic acids greatly increased the stability of PSP anthocyanin pigment. Citric acid was found to be the most effective followed by malic, tartaric, and succinic acids. Most metal ions except  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  were found to be detrimental effect on the stability of PSP pigment. Ascorbic acid degraded PSP pigment considerably, and had a synergistic effect with oxygen on the pigment degradation. The effect of light on PSP pigment was found to be very deleterious. The pigment degradation can be minimized by shielding the light from the pigment solution.

Key words: purple sweet potato, anthocyanin, color stability

#### 서 론

최근에 식품에 사용되고 있는 합성색소의 인체에 대한 안전성 문제가 제기되면서 이를 대체할 수 있는 새로운 식용색소의 개발에 관한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있으며<sup>(1)</sup>, 특히 anthocyanin과 같은 천연소재로부터 얻은 식용색소의 중요성이 새삼 강조되고 있다<sup>(3,9)</sup>. Anthocyanin은 red, pink, scarlet, mauve, violet 및 blue 등의 색조를 띠는 많은 종류의 과채류나 꽃, 열매, 잎, 뿌리 및 기타 저장기관에 존재하는 수용성의 색소로서 현재 약 300여 종의 anthocyanin이 자연계에 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>(2)</sup>. Anthocyanin은 그 특성상 산성의 수용성 식품에 용도가 제한되는 점은 있으나 천연색소 중에서 현재 가장 많이 사용되고 있다. 그런데 anthocyanin은 구조적으로 매우 불안정

한 oxonium 화합물로서 anthocyanin을 함유하는 식품의 가공과정이나 저장시의 여러 인자에 의해서 변색이나 퇴색 또는 색소가 파괴되어 식품의 품질저하의 주원인이 되고 있다. 따라서 anthocyanin의 안정성에 영향을 미치는 인자와 이들에 대한 anthocyanin 색소의 변색기작의 규명은 이 색소를 함유하는 식품들의 품질향상과 anthocyanin 색소의 이용면에서 매우 중요한 연구과제이다. Anthocyanin 색소의 안정성에 영향을 미치는 인자들 중에는 pH, 온도, 당 및 당 분해물, 유기산, 광, 금속이온, ascorbic acid, 효소 등이 있는데<sup>(3,9)</sup>, 새로운 anthocyanin 소재를 사용하여 천연식용색소로 이용하기 위해서는 anthocyanin 색소에 미치는 이들 인자들의 영향을 규명하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 최근에 새로운 anthocyanin 색소원으로 주목을 받고 있는 자색고구마로부터 anthocyanin 색소를 분리하여 새로운 천연식용색소원으로 개발하기 위한 연구의 일환으로 자색고구마 색소의 안정성에 영향을 미치는 pH, 당, 유기산, 금속이온, ascorbic

Corresponding author: Jong Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorim-ri, Chonggye-myon, Muan-gun, Chonnam, Korea

acid 및 광 등에 대한 영향을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에서 사용한 자색고구마는 호남농업시험장 목포시험장에서 재배한 것으로 수확 후 상대습도 85%, 온도 13°C로 조절된 항온항습기에 보관하면서 시료로 사용하였다.

### 색소의 추출 및 정제

Fig. 1에 나타낸 방법에 따라 자색고구마로부터 anthocyanin 색소를 추출하고 정제하였다. 먼저 자색고구마에 있는 anthocyanin 색소를 정량적으로 추출하기 위하여 100 g의 시료를 0.2 mm 크기로 세절한 후 Fuleki와 Francis<sup>(10)</sup>가 제안한 바와 같이 1% HCl을 함유하는 methanol 용액을 시료가 완전히 잠기도록 가하여 4°C의 암소에서 24시간 방치하면서 색소를 추출한 후 Whatman No. 1 여과지를 사용한 Büchner funnel을 통하여 흡인여과하였으며 잔사는 고구마 색소가 완전히 제거될 때까지 동일용매를 사용하여 반복 추출하였다. 이렇게 얻어진 색소 추출액을 모두 모아서 anthocyanin 색소의 정제용 시료로 사용하였다. 이 정제 용 시료를 rotary vacuum evaporator를 사용하여 40°C에서 농축한 후 농축액을 분액여두를 사용하여 petroleum ether로 지용성 색소인 chlorophyll과 carotenoid 및 기타 지질성분 등을 제거하였는데 이 과정을 3회 반복하여 실시하였다. 이렇게 얻어진 색소 추출액 중에는 여전히 anthocyanin 이외에 다른 불순물이 섞여 있으므로 anthocyanin의 정제와 농축을 위해 Fuleki와 Francis의 방법<sup>(11)</sup>에 따라 위에서 얻은 여액을 염기성 초산납으로 처리한 후 이를 0.5 N NaOH를 사용하여 pH 7.0으로 조절하고 원심분리하였다. 침전물을 증류수와 methanol로 수세후 1% HCl을 함유하는 methanol을 가한 후 rotary vacuum evaporator를 사용하여 색소가 완전히 건조될 때까지 감압농축하였다. 이를 다시 300 ml의 0.1% HCl을 함유하는 methanol로 용해시켜 표준색소액을 제조하여 냉장고에 저장하여 두면서 본 실험에 사용하였다.

### pH의 영향

자색고구마 색소의 안정성에 대한 pH의 영향을 조사하기 위하여 완충용액을 사용하여 pH를 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0으로 조절하였는데, pH 1.0과 pH 2.0은 Clark-Lubs 완충용액(0.2 M KCl+0.2 M

HCl)을, pH 3.0에서 pH 7.0까지는 MacIlvaine 완충용액(0.1 M citric acid+0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)을 사용하였다.

앞에서 제조한 표준색소액을 각 pH 용액으로 20배 희석하여 pH별로 12개의 cap test tube에 20 ml씩 넣고 밀봉한 후 반응이 빨리 진행하도록 60°C의 정온기에 보관하면서 48시간 간격으로 2개씩의 샘플을 취하여 분광광도계(Hewlett Packard, 8452A, U.S.A.)를 사용하여 흡광도의 변화를 측정하였다. 이때 흡광도는 각 pH로 조절된 색소용액의 최대흡광도를 나타내는 파장에서 측정하였다.

### 당류의 영향

자색고구마 색소의 안정성에 대한 당의 영향을 조사하기 위하여 pH 3.0의 완충용액으로 20배 희석한 표준색소액에 우선 glucose, galactose, fructose, maltose, sucrose를 0.1, 0.5, 1.0 M이 되도록 용해시킨 후 526 nm에서 흡광도를 측정하여 당의 종류 및 농도에 따른 색깔의 강도를 비교하였다. 다음에 이들 중에서 색깔의 강도가 가장 높은 0.1 M 농도의 색소용액을 선택하여 저장 안정성을 조사하였는데, 당의 첨가에 의한 자색고구마 색소의 안정성은 각종 당을 종류별로 12개의 cap test tube에 넣고 밀봉하여 60°C의 정온기에 보관하면서 48시간 간격으로 2개씩의 tube를 취하여 526 nm에서 흡광도의 변화를 조사하였다.

### 유기산의 영향

유기산들이 자색고구마 색소의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 malonic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, succinic acid 등 5종의 유기산을 사용하였는데, 우선 pH 3.0의 완충용액을 사용하여 20배로 희석하여 제조한 색소액에 유기산의 농도가 0.1, 0.5, 1.0 M이 되도록 각각의 유기산을 첨가한 후 526 nm에서 흡광도를 측정하여 유기산의 농도에 따른 색깔의 강도를 조사하였다. 다음에 이들 중에서 색깔의 강도가 가장 높은 것으로 나타난 유기산의 농도가 0.5 M인 색소용액을 사용하여 앞서와 같은 방법으로 흡광도의 변화를 경시적으로 측정하여 유기산의 첨가에 의한 색소액의 안정성을 조사하였다.

### 금속이온의 영향

자색고구마 색소의 안정성에 대한 금속이온의 영향을 조사하기 위하여 금속이온으로서 Hg<sup>2+</sup>(HgCl<sub>2</sub>), Ag<sup>+</sup>(AgNO<sub>3</sub>), 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>) 등 8종의 금속염을 pH 3.0의 완충용액으로 20배 희석하여 제조한

**Table 1. Preparation of anthocyanin solution to test the effect of ascorbic acid**

Treatment	Anthocyanin solution (ml)	Ascorbic acid (mg)	Thiourea (mg)
O <sub>2</sub> Flushing	100	-	-
	100	50	-
	100	100	-
	100	50	50
	100	100	50
N <sub>2</sub> Flushing	100	-	-
	100	50	-
	100	100	-
	100	50	50
	100	100	500

색소액에 금속이온의 농도가 10 ppm 및 100 ppm이 되도록 각각의 금속염을 첨가한 후 앞서와 같은 방법으로 흡광도의 변화를 경시적으로 측정하여 금속이온에 의한 색소액의 안정성을 조사하였다.

#### Ascorbic acid의 영향

Ascorbic acid가 자색고구마 색소의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 1에 표시된 바와 같은 색소용액을 제조하였다. 용액내의 anthocyanin의 ascorbic acid 및 산소와 반응에 의한 영향을 조사하기 위하여 pH 3.0의 완충용액으로 20배 회석된 색소액을 cap test tube에 충진한 후 일부는 O<sub>2</sub> gas를 충진하고 나머지는 N<sub>2</sub> gas를 충진한 후 밀봉하여 60°C의 항온기에 저장하면서 24시간 간격으로 흡광도의 변화를 측정하여 저장기간에 대한 색소의 잔존율을 조사하였다. 이때 색소의 잔존율은 저장 개시일을 기준으로 하여 그 이후의 색소의 잔존량을 백분율로 표시하였다.

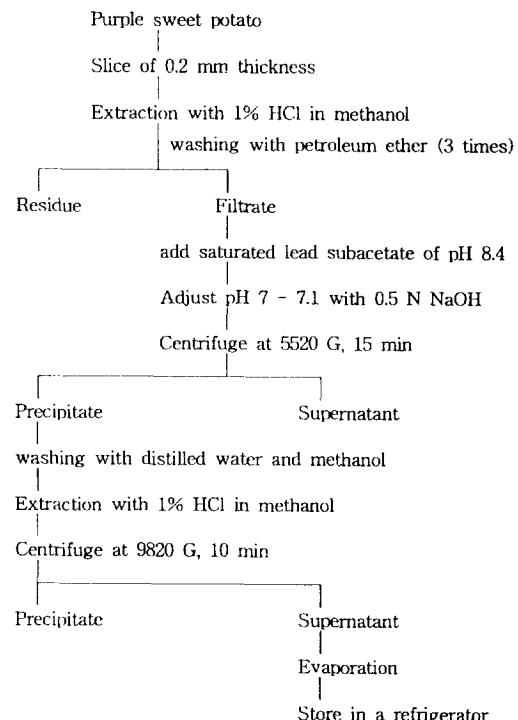
#### 광의 영향

자색고구마 색소의 안정성에 대한 광의 영향을 조사하기 위하여 pH 3.0의 완충용액을 사용하여 20배로 회석하여 제조한 색소액을 20 ml씩 취하여 cap test tube에 넣고 밀봉한 후 일부는 일광 및 형광등에 노출시켜 상온에 보관하였고, 나머지는 빛을 차단하기 위하여 cap test tube를 aluminum foil로 싼 후 암소에 보관하면서 색소액의 경시적인 흡광도의 변화를 526 nm에서 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 색소의 추출 및 정제

자색고구마 100 g을 사용하여 Fig. 1에 표시된 방법에 따라 anthocyanin 색소를 분리 정제하여 약 4.05 g



**Fig. 1. Flow diagram for the extraction and purification of purple sweet potato anthocyanin pigment**

의 정제색소를 얻었다. 이는 색소의 회수율이 생물기준으로 4.05%에 해당하는 것으로 자색고구마의 색소 함량이 매우 높음을 알 수 있다.

#### pH의 영향

표준색소용액을 각각의 pH를 갖는 완충용액으로 회석하여 pH를 조절한 결과, 색소용액의 pH는 Table 2에 보인 바와 같이 사용한 완충용액의 pH보다 다소 높은 값을 나타내 색소용액에 의한 회석효과를 보였으며, 이들 색소용액에 대한 absorption spectrum을 분광광도계를 사용하여 조사한 결과 Table 2에 보인 바와 같이 이들 색소용액의 최대흡수파장이 장파장쪽으로 이동하는 bathochromic shift 현상이 관찰되었다. 이러한 bathochromic shift는 anthocyanin 색소에서 흔히 발견되는 특징적인 현상인 것으로 알려져 있다<sup>(12-14)</sup>. 또한 각 pH로 조절된 색소용액의 색깔강도는 pH가 증가할수록 낮아지는 경향을 나타냈는데 이러한 현상은 pH가 낮은 용액에서는 anthocyanin이 적색을 띠는 flavylium 양이온으로 존재하나 pH가 4~5 이상으로 증가하면서 flavylium 양이온이 양자를 잃게 되어 옅은 자색 또는 청색을 띠는 quinoidal anhydrobase를 형성하고, pH가 중성부근에 접근하면서 무색의 carbinol

Table 2. Effect of pH on the change of maximum wavelength of purple sweet potato anthocyanin solution

pH of buffer	Actual pH	Max. wavelength (nm)
1.0	1.23	518
2.0	2.24	522
3.0	3.29	526
4.0	4.24	530
5.0	5.13	536
6.0	6.34	542
7.0	7.38	562

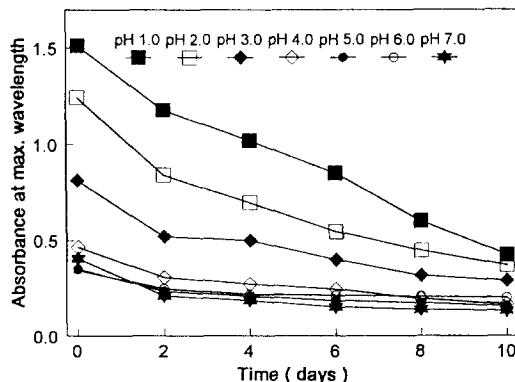


Fig. 2. Effect of pH on the color intensity of purple sweet potato anthocyanin solution

pseudobase를 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>(7,8)</sup>. Anthocyanin 색소에 대한 pH의 이러한 영향 때문에 anthocyanin을 함유하는 대부분의 색소는 pH가 4이하인 식품에서 주로 사용되고 있다.

각 pH로 조절된 자색고구마 색소용액을 60°C에서 10일간 저장하면서 색소의 안정성에 대한 pH의 영향을 조사한 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. pH가 3이하의 경우가 pH 4 이상의 경우보다 색깔의 파괴속도가 더 컸으나 10일 후의 잔존색소함량은 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 anthocyanin을 함유하는 식품의 pH를 낮게 유지시키는 것이 유리함을 알 수 있다.

#### 당류의 영향

당의 종류와 첨가농도에 따른 자색고구마 색소의 색깔강도에 대한 당의 첨가효과는 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 전반적으로 색깔강도는 당의 농도가 낮을 때에는 농색화 현상이 있었으나 이러한 농색화 현상은 첨가한 당의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 그 정도는 사용한 당의 종류에 따라 차이가 있었다. 즉, 0.1 M 첨가시 당의 첨가에 의한 농색화 현상은 glu-

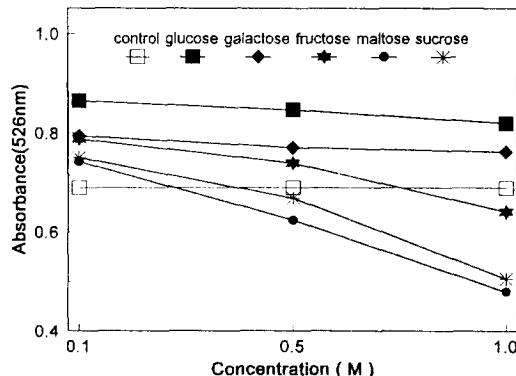


Fig. 3. Effect of sugars on the color intensity of purple sweet potato anthocyanin solution

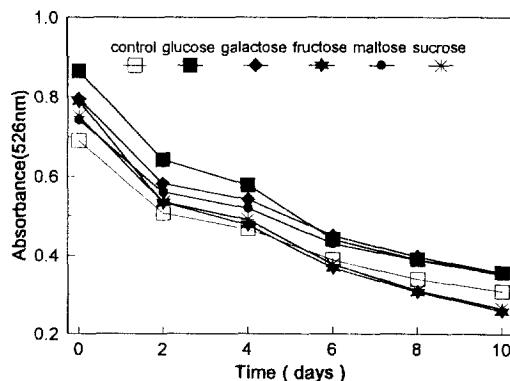


Fig. 4. Stability of anthocyanin solution of purple sweet potato

cose가 무첨가구에 비해 1.25배로 가장 높았으며, 다음으로 galactose (1.15배), fructose (1.14배), sucrose (1.09배), maltose (1.08배)의 순으로 나타났으나 당의 농도가 0.5 M로 증가했을 경우에는 sucrose와 maltose는 당을 첨가하지 않은 것 보다 색깔의 강도가 떨어졌다. 반면에 glucose와 galactose의 경우는 사용한 농도에 크게 영향을 받지 않고 무첨가구에 비해 색깔 강도를 높여 주는 효과를 보였다.

양 등<sup>(15)</sup>에 의하면 太田 등은 포도(campbell early)에서 추출한 anthocyanin 색소에 대한 당류 첨가효과에 대하여 glucose, fructose 순으로 보고하였으며, 주<sup>(16)</sup>는 나무딸기의 anthocyanin 색소에 대한 당류 첨가효과를 maltose, sucrose 순으로 보고한 바 있다. 이와 같이 anthocyanin 색소에 대한 당의 첨가효과가 연구자에 따라 다소 차이를 보이는 것은 사용한 원료가 상이함에 따라 anthocyanin 조성상의 차이에 의한 것으로 생각된다.

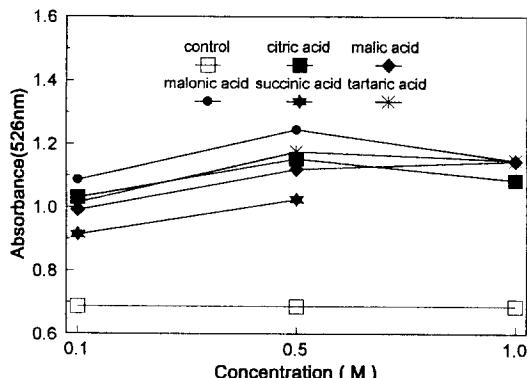


Fig. 5. Effect of organic acids on the color intensity of purple sweet potato anthocyanin solution

색깔강도가 가장 높았던 0.1 M 농도의 색소용액을 사용하여 자색고구마 색소의 저장 안정성을 조사한 결과는 Fig. 4와 같았다. 자색고구마 anthocyanin 색소의 안정성에 기여하는 정도는 glucose, galactose, maltose 순이었으며, sucrose와 fructose는 anthocyanin 색소의 안정성에 기여하지 못하는 것으로 나타났다. 이는 양 등<sup>(15)</sup>이 재배오미자와의 anthocyanin 색소의 안정성에 대한 당류의 영향을 조사한 결과와 잘 일치한다.

#### 유기산의 영향

유기산의 종류 및 사용농도에 따라 자색고구마 anthocyanin 색소의 색깔강도에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같았다. 유기산 농도에 따른 유기산 첨가효과는 모든 경우 0.1 M에서 0.5 M 까지는 대체로 색깔강도가 증가하는 경향을 나타냈으나 1.0 M에서는 오히려 0.5 M보다 색깔강도가 다소 감소되는 경향을 나타냈다. Succinic acid의 경우 0.5 M 이상은 색소액에 용해되지 않아 1.0 M에 대한 효과는 조사할 수 없었다. 이와 같이 유기산의 첨가에 의해 색깔의 강도가 높아지는 것은 유기산의 첨가에 의한 pH의 저하도 주요한 원인으로 작용하는 것으로 생각된다. 모든 유기산에 대하여 색깔강도가 가장 높았던 0.5 M의 유기산을 첨가한 색소용액의 저장 안정성을 조사한 결과는 Fig. 6과 같았다. 이 결과에 의하면 citric acid를 사용한 경우가 가장 안정한 것으로 나타났으며 다음으로 malic acid, tartaric acid, succinic acid 순으로 나타났는데 이러한 결과는 박 등<sup>(17)</sup>이 보고한 나무딸기의 anthocyanin 색소에 대한 유기산의 영향을 조사한 결과와 잘 일치하고 있다. Malonic acid의 경우는 무첨가구에 비해 1.81배로서 초기 첨가효과는 컷으나 저장 후는 오히려 색소 안정성을 떨어

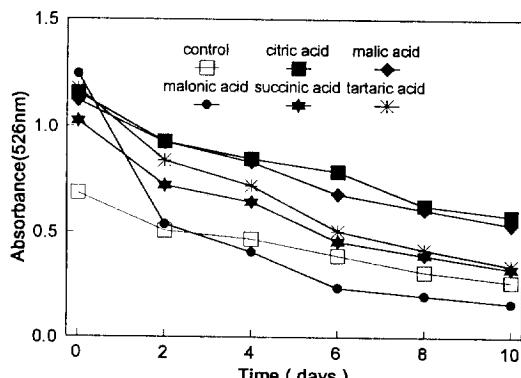


Fig. 6. Stability of anthocyanin solution of purple sweet potato

뜨리는 것으로 나타났다.

#### 금속이온의 영향

자색고구마의 anthocyanin 색소용액에  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 를 10 ppm과 100 ppm 씩 첨가한 후 60°C에 저장하면서 anthocyanin 색소에 대한 이들 금속이온의 영향을 조사한 결과는 Table 3과 같았다. 이들 금속이온 중  $Mn^{2+}$ 이 10 ppm구에서 10일 후 단지 16% 정도의 색소가 잔존해 있어서 색소파괴작용이 가장 심한 반면  $Al^{3+}$ 은 100 ppm구에서 색소잔존율이 45%로 사용한 금속이온 중 색소잔존율이 가장 높았으며 무첨가구 보다도 4%정도 더 높았다. 그리고 이들 금속이온들 가운데  $Hg^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$  및  $Fe^{2+}$ 를 제외하고는 10 ppm과 100 ppm구 사이에 큰 차이를 볼 수 없었다.

일반적으로 anthocyanin 색소는 각종 금속이온과 반응하여 치화합물을 형성<sup>(18,19)</sup>한다고 알려져 있는데 Sis-trunk과 Cash<sup>(20)</sup>은 알루미늄 염으로 딸기색을 안정화시켰다고 하였으며 Wrolstad과 Erlandson<sup>(21)</sup>도 상기 금속염으로 처리한 딸기 퓨레가 적색으로 보존되었다고 보고하였다. 이들의 결과는 자색고구마 색소의 안정성에 대한 본 연구의 결과와 잘 일치하며, 이러한 사실은  $Al$ 과  $Cd$  등을 이용한 자색고구마 anthocyanin 색소의 안정화 가능성을 시사하고 있다.

#### Ascorbic acid의 영향

Ascorbic acid가 anthocyanin 색소의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 산소 존재 하에서와 산소 공급이 차단된 조건하에서의 ascorbic acid의 첨가농도에 따른 anthocyanin 색소의 잔존율을 측정한 결과는 Fig. 7과 같다. 산소가스를 충진하여 인위적으로 산소를 주입한 경우와 질소가스를 충진하여 산소가 차단

Table 3. Effects of metal ions on the retention of purple sweet potato pigment

Metalion	Concentration (ppm)	Residual Pigment (%)					
		0 day	2 days	4 days	6 days	8 days	10 days
Control	0	100	74.0	67.8	56.2	48.3	41.1
$Hg^{2+}$	10	100	72.4	66.9	55.6	48.5	42.4
	100	100	69.8	65.1	50.4	42.0	36.0
$Ag^{2+}$	10	100	67.2	62.5	52.1	45.6	40.1
	100	100	61.2	59.1	52.2	46.2	42.2
$Fe^{2+}$	10	100	73.4	68.8	57.2	48.2	42.8
	100	100	72.6	64.0	53.6	45.5	38.2
$Cd^{2+}$	10	100	73.6	68.0	55.9	48.0	42.3
	100	100	72.9	67.7	54.7	48.0	42.0
$Mn^{2+}$	10	100	60.1	47.8	24.7	17.5	16.0
	100	100	59.7	49.4	28.6	20.4	17.1
$Al^{3+}$	10	100	77.1	68.7	57.9	49.9	43.0
	100	100	73.2	67.4	55.5	50.0	44.5
$Zn^{2+}$	10	100	75.5	67.3	56.7	50.6	42.2
	100	100	72.5	65.9	55.9	50.1	41.9
$Cu^{2+}$	10	100	76.4	69.8	53.0	43.0	39.0
	100	100	71.2	60.9	42.0	35.0	30.0

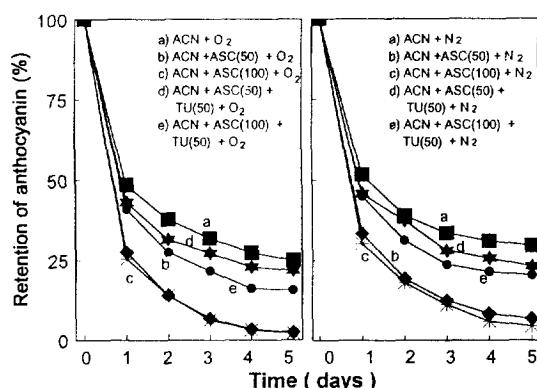


Fig. 7. Effect of ascorbic acid and oxygen on the stability of purple sweet potato anthocyanin solution ACN=Anthocyanin; ASC=ascorbic acid; TU=thiourea

된 상태 모두 ascorbic acid의 첨가량이 증가함에 따라 anthocyanin의 색소잔존율이 감소하였으며, thiourea 50 mg을 첨가한 시료에서는 anthocyanin 색소의 파괴에 대한 저지효과가 현저하였지만 역시 ascorbic acid의 증가에 따라 anthocyanin 색소의 파괴효과가 높아짐을 알 수 있었다. 전반적으로 ascorbic acid의 첨가는 anthocyanin 색소의 안정성을 떨어뜨렸으며, 산소가 존재하는 상태에서는 anthocyanin 색소의 파괴에 대한 상승적인 효과가 나타났다. 이러한 결과는 anthocyanin 색소의 안정성이 미치는 ascorbic acid의 영향에 관하여 조사한 다른 연구자들의 결과와 잘 일치하고 있는데, Beattie 등<sup>(22)</sup>은 과실주스의 저장중 ascorbic acid와 anthocyanin이 동시에 감소하는 현상을

발견하여 이들 두 화합물 사이의 상호작용에 의한 색소의 감소의 가능성을 제시하였으며, Sondheimer와 Kertesz<sup>(23)</sup>는 ascorbic acid의 호기산화가 잘 일어날 수 있는 조건하에서 anthocyanin의 파괴가 가속된다고 하였다. Markakis 등<sup>(24)</sup>도 anthocyanin 색소의 파괴에 대하여 ascorbic acid와 산소가 상승작용을 나타냄을 입증하였으며, Clydesdale 등<sup>(25)</sup>은 건조분말음료의 포장시 질소가스를 충진하므로써 Concord grape 색소의 안정성을 증진시킬 수 있었음을 보고하였다.

#### 광의 영향

자색고구마 anthocyanin 색소의 광에 대한 영향은 Fig. 8에 보인 결과와 같이 광을 차단하여 저장한 경우에는 저장초기인 5일까지는 다소 색깔강도가 떨어졌으나 그 이후에는 변화가 거의 없었으며, 30일 동안 저장 후에도 색소잔존율이 77.8%를 나타내어 자색고구마 anthocyanin 색소는 암조건에 저장할 때 비교적 안정함을 알 수 있었다. 반면에 형광과 일광조건하에 저장한 것은 저장초기부터 10일까지 색깔강도가 급격하게 떨어져 색소잔존율이 형광과 일광 하에서 각각 32.0%, 3.3%를 나타냈다. 이러한 결과로 보아 자색고구마 anthocyanin 색소는 광에 대한 안정성이 매우 낮음을 알 수 있었다.

Tressler와 Pederson<sup>(26)</sup>은 유리병에 보관한 포도쥬스의 색깔이 빛에 의해 크게 저하되었음을 보고하였으며, Palamidis와 Markakis<sup>(27)</sup>는 포도과즙으로 제조한 탄산음료 속의 anthocyanin 색소가 광을 차단하였을 때에는 안정성이 높아 제품의 반감기가 20°C에서

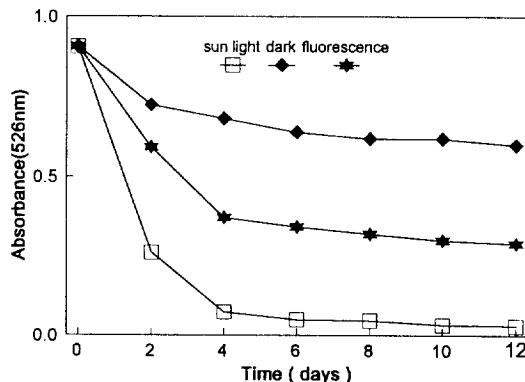


Fig. 8. Effect of lights on the stability of purple sweet potato anthocyanin solution

416일인 반면에 일광에 노출시켰을 때에는 anthocyanin의 손실률이 증가하여 제품의 반감기가 197일로 떨어졌다고 보고한 바 있다. 이러한 사실로 보아 광에 의한 안정성의 저하는 anthocyanin 색소의 일반적인 특성으로 생각된다. 따라서 자색고구마 색소의 효과적인 활용을 위해서는 광에 대한 색소의 안정성을 증진시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 요 약

새로운 천연식용색소원으로 기대되는 자색고구마 anthocyanin 색소의 안정성에 관한 기초연구로서 자색고구마 색소에 대한 pH, 당, 유기산, 금속이온, ascorbic acid 및 광 등의 영향을 조사하였다. 자색고구마 색소는 pH가 낮을수록 색깔의 강도가 높고 안정한 경향을 나타냈으며, pH가 증가함에 따라 최대흡수파장이 장파장쪽으로 이동하는 bathochromic shift 현상을 나타냈다. 첨가한 당류 중 glucose는 색소의 안정성에 기여하였으며, sucrose와 fructose는 역효과를 나타냈다. 유기산의 첨가는 색소의 안정화에 크게 기여하였으며, citric acid가 가장 효과적이었으며, 다음으로 malic acid, tartaric acid, succinic acid 순으로 나타났다. 금속이온은 색소의 안정성을 떨어뜨렸으나,  $\text{Al}^{3+}$ 과  $\text{Cd}^{2+}$ 은 자색고구마 anthocyanin 색소의 안정성에 기여하는 것으로 나타났다. Ascorbic acid는 색소의 안정성을 저해하였으며, 산소 존재하에서는 그 정도가 커졌다. 자색고구마 색소의 안정성은 광에 의해 크게 저하되었는데, 형광보다 일광에 대한 영향이 더 커으며, 저장시 광을 차단함으로써 안정성을 증진시킬 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1995년 농업특정연구개발사업 추진과제인 “자색고구마로 부터 천연식용색소의 추출 및 색소의 이용에 관한 연구” 결과의 일부이며, 연구비를 지원해 준 농촌진흥청에 깊이 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- Francis, F.J.: Future trends. In *Developments in Food Colors-2*, Walford, J. (ed.), Applied Science Publishers, New York, p.233 (1984)
- Henry, B.S.: Natural food colors. In *Natural Food Colorants*, Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. (eds.), Blackie and Son Ltd. Glasgow, p.39 (1992)
- Makakis, P.: Anthocyanins and their stability in foods. *Crit. Rev. Food Technol.*, **4**(4), 437 (1974)
- Shrikhande, A.J.: Anthocyanins in foods. *Crit. Rev. Food Sci. & Nutri.*, **7**(3), 193 (1976)
- Francis, F.J.: Anthocyanins as food colors. *Food Technol.*, **29**(5), 52 (1975)
- Philips, T.: Utilization of plant pigments as food colorants. *Food Prod. Dev.*, **9**(3), 50 (1975)
- Francis, F.J.: Food colorants : Anthocyanins. *Crit. Rev. Food Sci. & Nutri.*, **28**(4), 273 (1989)
- Jackman, R.L., Yada, R.Y., Tung, M.A. and Speers, R. A.: Anthocyanins as food colorants - A Review. *J. Food Biochem.*, **11**, 201 (1987)
- 윤태현, 이성우 : 식품에서 Anthocyanin 색소의 안정성. *한국식품과학회지*, **11**, 63 (1979)
- Fuleki, T. and Francis, F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *J. Food Sci.*, **33**, 266 (1968)
- Fuleki, T. and Francis, F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. 3. Purification of Cranberry anthocyanins. *J. Food Sci.*, **33**, 266 (1968)
- Jurd, L.: Some advances in the chemistry of anthocyanin-type plant pigment. In *The Chemistry of Plant Pigment*, Chichester, C. O. (ed.), Academic press, New York, p.127 (1972)
- Asen, S., Norris, K.H. and Stewart, R.N.: Absorption spectra and color of aluminium-cyanidin 3-glucoside complexes as influenced by pH. *Phytochemistry*, **8**, 653 (1969)
- Mazza, G. and Miniati, E.: Color stabilization and intensification. In *Athocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains*, CRC Press, Boca Raton, p.10 (1993)
- 양희천, 이종문, 송기방 : 재배 五味子의 anthocyanin과 그의 안정성이에 관한 연구. *한국농화학회지*, **25**, 35(1982)
- 주광지 : 나무딸기 Anthocyanin 색소에 미치는 당류의 영향. *한국영양식량학회지*, **11**, 21(1982)
- 박정미, 주광지 : 나무딸기 과즙색소 Anthocyanin의 안정성이에 관한 연구. *한국영양 식량학회지*, **11**(3), 67 (1982)
- Bayer, E.: Natürliche und Synthese Anthocyan-Metal Komplex. *Chem. Ber.*, **91**, 1115 (1958)
- 김향숙, 안승요 : Anthocyanin의 Metal Complex 形成에

- 관한 研究. *한국농화학지*, **21**, 22 (1978)
20. Sistrunk, W.A. and Cash, J.N.: The effect of certain chemicals on the color and polysaccharides of strawberry puree. *Food Tech.*, **24**, 474 (1970)
21. Wrolstad, R.E. and Erlandson, J.A.: Effect of metal ions on the color of strawberry puree. *J. Food Sci.*, **38**, 460 (1973)
22. Beattie, H.G., Wheeler, K.A. and Pederson, C.S.: Changes occurring in fruit juices during storage. *Food Res.*, **8**, 395 (1943)
23. Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I.: The kinetics of oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. *Food Res.*, **17**, 280 (1952)
24. Markakis, P., Livingston, G.E. and Fellers, C.R.: Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. *Food Res.*, **22**, 117 (1957)
25. Clydesdale, F.M., Main, J.H., Francis, F.J. and Damon, R.A.: Concord grape pigments as colorants for beverages and desserts. *J. Food Sci.*, **43**, 1687 (1978)
26. Tressler, D.K. and Pederson, C.S.: Preservation of grape juice. II. Factors controlling the rate of deterioration of bottled Concord juice. *Food Res.*, **1**, 87 (1936)
27. Palamidis, N. and Markakis, P.: Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. *J. Food Sci.*, **40**, 1047 (1975)

---

(1996년 1월 12일 접수)