

## 자색고구마 Anthocyanin 색소의 가열에 대한 속도론적 연구

이란숙 · 임중환  
목포대학교 식품공학과

### Thermal Kinetics of Color Changes of Purple Sweet Potato Anthocyanin Pigment

Lan-Sook Lee and Jong-Whan Rhim  
Department of Food Engineering, Mokpo National University

#### Abstract

Kinetic parameters on heat-induced color changes of anthocyanin pigment from purple sweet potato were determined in the temperature range of 121~141°C. Color change determined by a browning index ( $A_{532} \text{ nm}/A_{420} \text{ nm}$ ) followed second order reaction kinetics. Activation energy values of purple sweet potato pigment solutions of pH 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 were 69.57, 76.68, 81.07 and 92.98 kJ/mol, respectively, indicating that temperature dependency of the reaction increased with pH. Apparent kinetic compensation effect between preexponential factor and activation energy value was observed.

Key words: kinetics, color changes, purple sweet potato, anthocyanin

#### 서 론

과일이나 채소의 붉은색을 내는 anthocyanin 색소는 산소, 햇빛, pH, ascorbic acid, 온도 등과 같은 여러 가지 요인에 의하여 쉽게 파괴되므로<sup>(1,3)</sup>, 잼이나 과일주스와 같이 anthocyanin을 함유하는 식품은 가공이나 저장중에 아름다운 천연의 붉은색 또는 자주색으로부터 갈색으로 변하여 품질의 저하가 일어난다<sup>(4)</sup>. Nebesky 등<sup>(6)</sup> 그리고 Poesi-Langston과 Wrolstad<sup>(7)</sup>는 이들 식품의 변색은 주로 온도와 같은 요인에 의한다고 보고하였다. 그런데 대부분의 식품 가공시에는 가열공정이 필수적으로 포함되므로 이로인한 천연색소함유식품의 변색은 불가피하다. 가열에 의한 anthocyanin 함유식품의 변색을 방지하기 위해서는 anthocyanin의 가열변색 현상을 조사하여 이의 변색기작의 규명이 선행되어야 한다. 가공중에 일어나는 변화는 가열속도론적 연구를 통하여 보다 잘 이해될 수 있으며<sup>(8,9)</sup>, 이를 이용하여 공정의 최적화, scale-up 및 최종제품의 품질관리 등에 이용할 수 있다.

본 연구에서는 최근에 anthocyanin의 새로운 천연식

용색소원으로 주목을 받고 있는 자색고구마 색소의 가열변색에 대한 현상을 규명하고, 이에 대한 kinetic 상수를 결정하기 위하여 자색고구마 색소의 열처리에 대한 속도론적 입장에서 조사 검토하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

본 실험에서 사용한 자색고구마는 호남농업시험장 목포시험장에서 직접 재배한 것으로 수확 후 상대습도 85%, 온도 13°C로 조절된 항온항습기(HB-105S, 한백)에 보관하면서 시료로 사용하였다.

##### 색소의 추출 및 정제

Fig. 1에 나타낸 방법에 따라 자색고구마로부터 anthocyanin 색소를 추출하고 정제하였다. 먼저 자색고구마의 anthocyanin 색소를 정량적으로 추출하기 위하여 100 g의 시료를 0.2 mm 크기로 세절한 후 0.1% citric acid를 함유한 20% ethanol 용액을 시료가 완전히 잠기도록 가하여 4°C의 암소에서 24시간 방치하면서 색소를 추출하였다. 추출이 끝난 후 색소추출액을 분리하기 위하여 Whatman No. 1 여과지를 사용한 Büchner funnel을 사용하여 흡인여과하였으며 잔사는 고

Corresponding author: Jong Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorim-ri, Chonggye-myon, Muan-gun, Chonnam 534-729, Korea

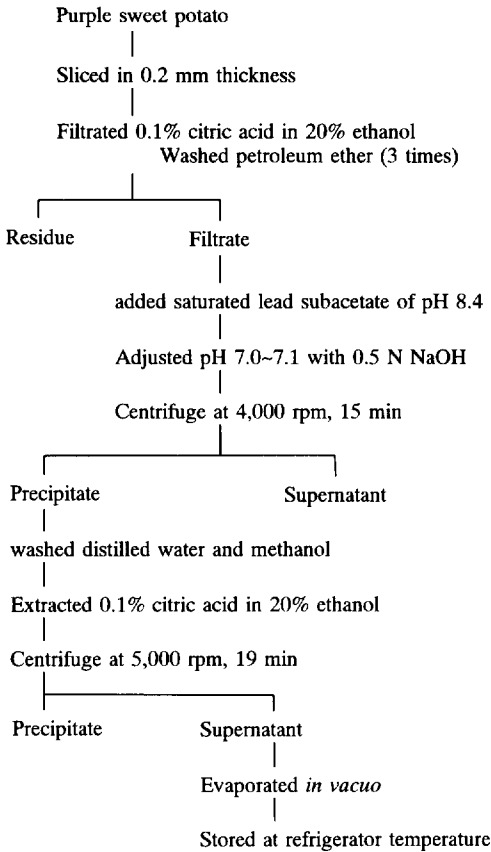


Fig. 1. Flow diagram for the extraction and purification of purple sweet potato anthocyanin.

구마 색소가 완전히 제거될 때까지 동일 용매를 사용하여 반복 추출하였다. 이렇게 얻어진 색소추출액을 모두 모아서 anthocyanin 색소의 정제용 시료로 사용하였다. 이 정제용 시료를 회전감압농축기(Büchi, R-124, Switzerland)를 사용하여 40°C에서 농축한 후 농축액을 분액여두를 사용하여 petroleum ether로 지용성 색소인 chlorophyll과 carotenoid 및 기타 지질성분 등을 제거하였으며 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>(10)</sup>을 변형하여 위에서 얻은 여액을 염기성조산납으로 처리한 후 이를 0.5 N NaOH를 사용하여 pH 7.0으로 조절하고 원심분리하였다. 침전물을 증류수와 methanol로 세척하고 0.1% citric acid를 함유한 20% ethanol 용액을 가하여 추출한 후 회전감압농축기를 사용하여 색소가 완전히 건조될 때까지 감압농축하여 냉장고에 저장하여 두면서 본 실험에 사용하였다.

시료의 제조

자색고구마 색소의 가열에 대한 pH의 영향을 조사하기 위하여 MacIlvaine 완충용액(0.1 M citric acid+ 0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)을 사용하여 pH를 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0으로 조절하였으며, 가열용 시료는 앞에서 제조한 정제 색소액을 각 pH 용액으로 20배 희석하여 제조하였다.

가열처리

각 pH로 조절된 색소액을 screw-cap tube (15 mm × 45 mm)에 4 mL를 충전하고 밀봉한 후 121, 131 및 141°C로 조절된 oil bath 내에서 일정시간 동안 가열하였다. 가열이 끝난 후에는 즉시 ice-water bath에 옮겨 냉각시킨 후 색의 변화를 측정하였다. 이때 각 가열처리는 2회 반복 실시하였다.

색의 변화 측정

가열에 의한 색의 변화는 Rhim 등<sup>(11)</sup>의 방법에 따라 두 가지의 파장에서 측정된 흡광도 값의 비로 표시되는 browning index(BI)를 사용하여 표시하였는데, 흡광도는 분광광도계(8452 A, Hewlett Packard, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. 흡광도 값은 자색고구마 색소의 최대 흡광도를 나타내는 532 nm<sup>(12)</sup>와 갈색의 증가를 나타내는 420 nm에서 측정하였으며 browning index는 식 (1)에 의하여 결정하였다.

$$BI = A_{532 \text{ nm}} / A_{420 \text{ nm}} \tag{1}$$

이와 같이 결정된 browning index를 사용하여 각 온도에서 가열에 대한 자색고구마 색소의 변화 정도를 측정하여 반응속도상수를 결정하였으며, 이로부터 자색고구마 색소의 가열변화에 대한 온도의존성을 식 (2)와 같은 Arrhenius 식을 이용하여 조사하였다.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \tag{2}$$

- k: rate constant
- k<sub>0</sub>: preexponential factor
- E<sub>a</sub>: activation energy (J/mol)
- R: universal gas constant (8.314 J/mol·K)
- T: absolute temperature (K)

결과 및 고찰

가열변색

가열변색에 따른 식품의 품질 평가를 위하여 식품의 색을 직접 측정하는 방법이 흔히 사용되고 있는데, 이들 중에는 인간의 육안에 의한 색의 감지 기능을 광

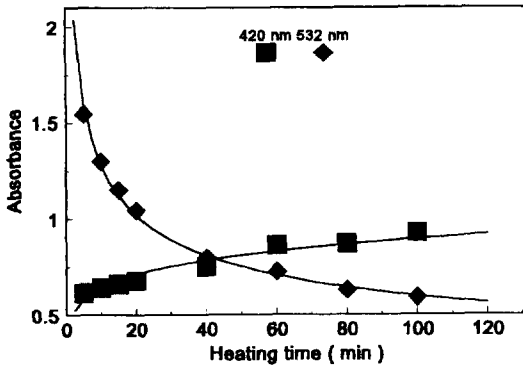


Fig. 2. Changes of absorbances at 420 and 532 nm of purple sweet potato anthocyanin pigment solution (pH=3) heated at 121°C.

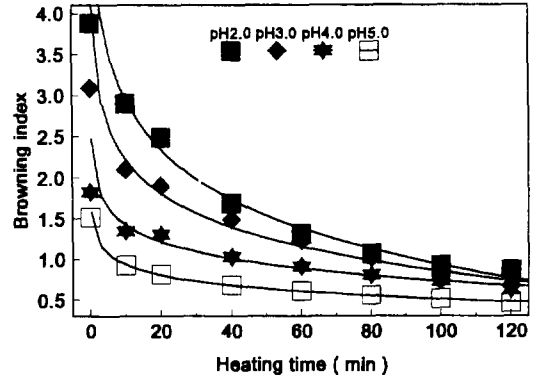


Fig. 3. Changes of browning index of purple sweet potato anthocyanin pigment heated at 121°C.

학적으로 모방한 색차계를 사용하는 방법<sup>(13)</sup>과 분광학적인 방법으로 흡광도를 측정하여 총색소함량으로 결정하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다<sup>(14,15)</sup>.

자색고구마 anthocyanin 색소의 가열에 따른 색의 변화를 분광광도계를 이용하여 자색고구마 색소의 최대흡수파장을 나타내는 532 nm<sup>(12)</sup>와 갈색의 최대흡수파장을 나타내는 420 nm<sup>(16)</sup>에서 흡광도의 변화를 측정 한 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 가열이 진행되면서 532 nm에서 흡광도가 급격히 감소하는 것은 anthocyanin 색소가 파괴되는 것에 기인하며, 반면에 420 nm에서 흡광도가 증가하는 것은 점차로 갈색이 생성됨을 의미한다.

Ponting 등<sup>(16)</sup>은 anthocyanin 함유식품의 가열 중 갈색이 증가하는 반응자체는 anthocyanin 색소의 파괴와는 독립적으로 일어나나, 이 반응이 anthocyanin 색소 파괴의 전후에 일어나기 때문에 갈색의 증가가 anthocyanin 색소의 파괴와 관련이 있음을 보고하였다. Flora 등<sup>(17)</sup>은 anthocyanin을 함유하는 과일주스를 가열할 때, 가열에 의한 첫번째 효과는 anthocyanin 색소가 파괴되면서 붉은색이 퇴색되어 500~535 nm 부근에서 흡광도가 감소하게 되며, 더욱 가열하게 되면 점차적으로 갈색이 생성되어 400~460 nm 부근에서 흡광도의 증가가 일어나므로 두 영역에서 측정 한 흡광도의 비( $A_{500-535} \text{ nm} / A_{400-460} \text{ nm}$ )가 가열에 의한 색변화의 지표로 사용할 수 있음을 시사하였다. 따라서 본 연구에서는 가열에 의한 자색고구마 색소의 변색의 지표로서 browning index ( $A_{532} \text{ nm} / A_{420} \text{ nm}$ )를 사용하였다.

Fig. 3에는 121°C에서 측정 한 각 pH로 조절된 자색고구마 색소액의 browning index의 변화를 나타냈다. Browning index의 변화속도는 pH가 높을수록 빨랐으며, pH가 낮을수록 변화속도가 낮았는데 이는 자색고

구마 색소의 pH가 낮을수록 가열에 대해 안정함을 의미하며 131°C와 141°C에서도 유사한 결과를 얻었다. 이러한 현상은 pH가 높아짐에 따라 anthocyanin의 구조가 유색의 flavylium ion으로부터 무색의 pseudobase로 전이하기 때문인 것으로 생각되며 이상의 결과는 Palamidis와 Markakis의 연구<sup>(18)</sup>와 특히 Tinsley와 Bockian<sup>(19)</sup>의 anthocyanin 색소의 model system 하에서 pH가 1.8에서 4.0으로 증가함에 따라 색소의 파괴가 높았다는 보고와 잘 일치하고 있다.

가열에 따른 반응차수

각 pH로 조절된 자색고구마 색소의 browning index의 변화는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 2차반응을 따름을 알 수 있었으며 121°C, 131°C, 141°C에서의 각각의 반응속도상수는 Table 1과 같았다. 자색고구마 색소액의 pH가 높을수록 이들 직선의 기울기가 증가함을 보이고 있는데, 이들 직선의 기울기는 가열변색에 대한 반응속도상수로서 이는 색소액의 pH가 높을수록 가열에 의한 색변화의 정도가 커짐을 의미한다.

Meschter<sup>(20)</sup>, Wrolstad 등<sup>(21)</sup> 및 Debicki-Pospisil 등<sup>(22)</sup>은 anthocyanin 색소의 변색은 1차반응을 따른다고 보고하였으며, Rhim 등<sup>(11)</sup>은 포도주스의 가열에 대한 속도론적 연구에서 변색의 지표인자로서 Hunter L, a, b 값으로부터 유도된 chroma 값과 total color difference 값을 사용하여 chroma 값은 1차반응을 따르며, total color difference 값은 0차반응을 나타냄을 보고한 바 있다. 이와같이 연구자마다 각기 다른 반응차수를 나타낸 것은 anthocyanin의 변색을 표시하기 위해 사용한 지표인자가 서로 다를뿐 아니라 사용한 색소의 원료도 서로 다른데 기인하는 것으로 생각된다. 또한 본 연구에서 사용한 변색의 지표인자로서  $A_{532} \text{ nm} / A_{420}$

nm 대신에 이의 역수인  $A_{420} \text{ nm}/A_{532} \text{ nm}$ 을 사용하게 되면 0차반응을 따름을 알 수 있다. 이와같이 같은 변화라 하더라도 어떤 지표인자를 사용하느냐에 따라 반응차수 및 기타 kinetic 상수 값이 달라지게 된다.

가열변화의 온도의존성

각 반응속도상수(k)의 온도의존성을 Arrhenius 식을 사용하여 조사해 본 결과는 Fig. 5와 같으며, 이들 직선의 기울기와 절편값으로부터 구한 각각의 활성화에너지와 지수앞인자는 Table 2와 같다. pH 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0에서의 활성화에너지 값은 각각 69.57, 76.68, 81.07 및 92.98 kJ/mol을 나타내어 pH가 높을수록 온도의존성이 큼을 알 수 있는데 이는 pH가 높을수록 색의 변화가 온도변화에 민감하게 작용함을 의미한다.

김 등<sup>(23)</sup>의 보고에 따르면, 꽃일맨드라미 anthocyanin 색소에서의 색소잔존률로부터 구한 활성화에너지 값은 pH 3.0에서 79.20 kJ/mol 이었으며,

Rhim 등<sup>(11)</sup>은 pH 3.3을 갖는 포도주스에서 Hunter L, a 및 chroma 값으로부터 구한 활성화에너지 값이 각각 114.75, 131.80, 121.21 kJ/mol 임을 보고하였다.

Kinetic compensation effect

일반적으로 같은 반응기작을 갖는 일련의 반응으로부터 구한 kinetic parameter들은 불규칙하게 변하는 것이 아니라 이들 사이에는 일정한 관계가 있음이 알려져 있는데<sup>(24)</sup>, Fig. 6에는 각각의 pH로 조절된 자색 고구마 색소액의 가열변화에 따른 kinetic parameter

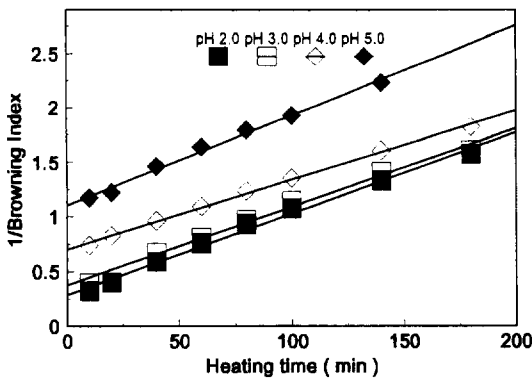


Fig. 4. Changes of browning index of purple sweet potato anthocyanin pigment at different pH values heated at 121°C.

Table 1. Reaction rate constants of browning index of purple sweet potato anthocyanin pigment

Temp. (°C)	pH	k	R <sup>2</sup>
121	2	0.0071	0.98
	3	0.0073	0.99
	4	0.0067	0.99
	5	0.0081	0.97
131	2	0.0130	0.98
	3	0.0126	0.99
	4	0.0119	0.95
141	5	0.0155	0.98
	2	0.0198	0.96
	3	0.0227	0.99
	4	0.0223	1.00
	5	0.0319	0.99

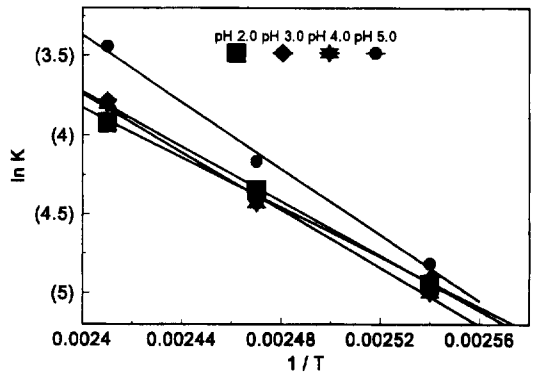


Fig. 5. Temperature dependency of purple sweet potato anthocyanin pigment at different pH values.

Table 2. Kinetic parameters of browning index of color change purple sweet potato anthocyanin pigment

pH	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
2	1.21 × 10 <sup>7</sup>	69.57	0.99
3	1.04 × 10 <sup>8</sup>	76.68	1.00
4	3.68 × 10 <sup>8</sup>	81.07	1.00
5	1.68 × 10 <sup>10</sup>	92.98	1.00

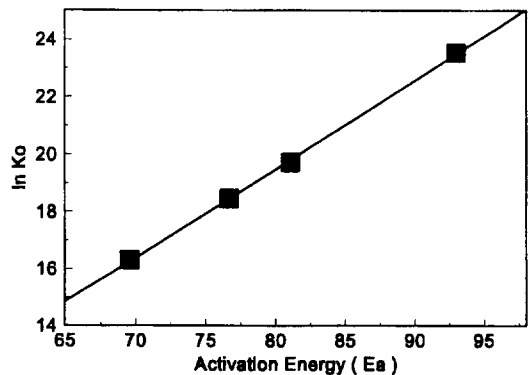


Fig. 6. Kinetic compensation of color change of purple sweet potato anthocyanin pigment.

사이에 직선적인 관계가 있음을 나타내고 있다. 즉, 각각의 지수앞인자( $k_0$ )와 활성화에너지( $E_a$ ) 사이에 비례 관계가 있음을 나타내는데 이를 kinetic compensation effect라고 한다<sup>(24,25)</sup>. 이는 자색고구마 색소액의 pH가 다르더라도 가열에 의한 변색의 기작이 같음을 의미한다.

요 약

자색고구마 anthocyanin 색소의 가열에 의한 변색반응에 대한 kinetic 상수를 온도 121~141°C의 범위에서 조사하였다. Browning index를 사용하여 조사한 자색고구마 색소의 변색반응은 2차반응을 따랐으며, pH를 각각 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0으로 조절한 자색고구마 색소의 활성화에너지는 69.57, 76.68, 81.07 및 92.98 kJ/mol로서 용액의 pH가 증가할수록 가열변색에 대한 온도의존성이 커짐을 알 수 있었다. 각 반응의 지수앞인자와 활성화에너지 사이에는 kinetic compensation effect가 있음을 알 수 있었는데, 이는 이들 색소액의 가열변색이 같은 기작에 의해 이루어짐을 의미한다.

감사의 글

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

문 헌

1. Markakis, P.: Stability of anthocyanins in foods. In *Anthocyanins as Food Colors*, Markakis, P. (Ed.), Academic Press, New York, p.163 (1982)
2. Ribereau-Gayon, P.: The anthocyanins of grapes and wines. In *Anthocyanins as Food Colors*, Markakis, P. (Ed.), Academic Press, New York, p.209 (1982)
3. 이란숙, 임종환, 김선재, 정병춘: 자색고구마 anthocyanin 색소의 안정성에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **28**, 352 (1996)
4. Spayd, S.E. and Morris, J.R.: Influence of immature fruits on strawberry jam quality and storage stability. *J. Food Sci.*, **46**, 414 (1981)
5. Simard, R.E., Bourzeix, M. and Heredia, N.: Factors influencing color degradation in blueberry juice. *Lebensm.-Wiss.-u.-Technol.*, **15**, 177 (1982)
6. Nevesky, E.A., Esselen, W.B., Jr., McConnell, J.E.W. and Fellers, C.R.: Stability of color in fruit juices. *Food Res.*, **14**, 261 (1949)
7. Poesi-Langston, M.S. and Wrolstad, R.E.: Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin-flavanol model system. *J. Food Sci.*, **46**, 1218 (1981)
8. Arabshahi, A. and Lund, D.B.: Consideration in cal-

- culating kinetics parameters from experimental data. *J. Food Process Eng.*, **7**, 239 (1985)
9. Hotdsworth, S.D.: Kinetic data-what is available and what is necessary. In *Processing and Quality of Foods, High Temperature/Short Time (HTST) Processing*, Zeuthem, P. et al. (Ed.), Elsevier Applied Science, London, p.74 (1990)
10. 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)
11. Rhim, J.W. Nunes, R.V., Jones, V.A. and Swartzel, K.R.: Kinetics of color change of grape juice generated using linearly increasing temperature. *J. Food Sci.*, **54**, 776 (1989)
12. 김선재, 임종환, 이란숙, 이준설: 자색고구마 색소의 추출과 특성. *한국식품과학회지* **28**, 345 (1996)
13. Francis, F.J.: Colorimetry of foods. *Food Technol.*, **26**, 39 (1972)
14. Fuleki, T. and Francis, F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. 1. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *J. Food Sci.*, **33**, 78 (1968)
15. Somers, T.C. and Evans, M.E.: Wine quality-Correlations with color density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1369 (1974)
16. Ponting, J.D., Sanshuck, D.W. and Brekke, J.E.: Color measurement and deterioration in grape and berry juices and concentrates. *Food Res.*, **25**, 471 (1960)
17. Flora, L.F.: Time-temperature influence on muscadin grape juice quality. *J. Food Sci.*, **41**, 1312 (1976)
18. Palamidis, N. and Markakis, P.: Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. *J. Food Sci.*, **40**, 1047 (1975)
19. Tinsley, I.J. and Bockian, A.H.: Some effects of sugars on the breakdown of pelagonidin-3-glucoside at 90°C. *Food Res.*, **25**, 161 (1960)
20. Meschter, E.L.: Fruit color loss. Effects of carbohydrates and other factors on strawberry products. *J. Agric. Food Chem.*, **1**, 574 (1953)
21. Wrolstad, R.E., Putnam, T.P. and Vaseveld, G.W.: Color quality of frozen strawberry, Effects of anthocyanin, pH, total acidity and ascorbic acid variability. *J. Food Sci.*, **35**, 448 (1970)
22. Debicki-Pospisil, J., Lovric, T., Trinajstic, N. and Sabljic, A.: Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxymethyl furfural. *J. Food Sci.*, **48**, 411 (1983)
23. 김광수, 이상직, 윤태현: 식물성 색소의 이용에 관한 연구. II. 꽃잎맨드라미 anthocyanin 색소의 안정성. *한국식품과학회지*, **1**, 42 (1979)
24. Labuja, T.P.: Enthalpy/entropy compensation in food reaction. *Food Technol.*, **34**, 67 (1980)
25. Rhim, J.W., Nunes, R.V. and Swartzel, K.R.: The appearance of a kinetic compensation effect in the acid-catalyzed hydrolysis of disaccharides. *J. Food Sci.*, **54**, 222 (1989)