

자색감자 Anthocyanin 색소의 특성 및 안정성

임종환 · 김선재*

목포대학교 식품공학과, *목포대학교 식품산업기술연구센터

Characteristics and Stability of Anthocyanin Pigment Extracted from Purple-Fleshed Potato

Jong-Whan Rhim and Seon-Jae Kim*

Department of Food Engineering, Mokpo National University

*Food Industrial Technology Research Center, Mokpo National University

Abstract

Effects of pH, sugars, organic acids, metal ions, ascorbic acid and light on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple-fleshed potato (*Solanum tuberosum* L.) were studied. The pH had marked influences on the color of the potato anthocyanin pigment: i.e., the lower the pH of the anthocyanin solution was, the more stable and intenser of the pigment was. It showed characteristic bathochromic shift as the pH of the solution increased. Generally, the addition of sugars into the purple-fleshed potato anthocyanin solution caused decrease in color stability of the pigment. Among the sugars tested, maltose was the most deleterious followed by sucrose, galactose, fructose and glucose. The addition of organic acids greatly increased the stability of the pigment. Malic acid was found to be the most effective in stabilizing the pigment followed by tartaric, citric and succinic acids, while malonic acid was found to be deteriorative to the stability of the pigment. Most metal ions except Cu^{2+} increased stability of the pigment-especially, Cd^{2+} and Al^{3+} were more effective than the others. Ascorbic acid degraded the pigment considerably, but the adverse effect was diminished by adding thiourea. Light gave an adverse effect to the stability of the purple-fleshed potato anthocyanin pigment, which could be minimized by shielding the light from the pigment.

Key words: purple-fleshed potato, anthocyanin, color stability

서 론

일반적으로 식품의 색은 그 선도나 가공조건 및 저장환경에 따라 퇴색 또는 변색하여 관능적인 품질의 저하가 일어나는데 이를 방지하기 위하여 식품의 가공 시에 인위적으로 식용색소를 첨가하는 방법이 널리 사용되고 있다. 그런데 최근에 인공합성색소의 인체에 대한 안전성 문제가 제기됨에 따라 점차적으로 이의 사용이 규제되고 있으며, 이러한 문제는 특히 적색 계통의 합성색소가 심각한 실정이다. 1976년에 미국의 식품의약청에 의해 적색 2호가 사용이 금지된 이래 1989년에는 적색 3호가 일부 품목에 대하여만 사용이 허용되었고, 유일하게 널리 사용이 되고 있는 것이 적색 40호이나 이 역시 소비자들에 의해 외면되고

있는 실정이어서 이를 대체할 수 있는 새로운 천연식용색소의 개발이 시급한 실정이다⁽¹⁾.

사용이 금지된 적색계 합성색소를 대체할 수 있는 천연식용색소 중의 하나로 anthocyanin계 색소를 꼽을 수 있는데, anthocyanin은 red, pink, scarlet, mauve, violet 및 blue 등의 색조를 띠는 많은 종류의 과채류나 꽃 등에 존재하는 수용성의 색소로 자연계에 가장 널리 분포하고 있는 천연식용색소이며 식품산업분야에서는 주로 음료수, 빙과류, 캔디, 케익, 유기공품, 젤리 및 소오스류 등의 제조에 널리 사용되고 있다^(1,7). Anthocyanin은 많은 식물체에 광범위하게 존재하지만 천연식용색소원으로서 경제성이 있으려면 색소 자체의 안정성이나 추출 특성뿐만 아니라 원료의 수급이 중요하다. Anthocyanin의 색소원으로서 포도, 딸기, 산딸기, 망고, 무화과 등의 과일^(1,7)과 적양배추⁽⁸⁻¹¹⁾, 자색고구마^(12,13) 등과 같은 채소류 및 맨드라미^(14,15)와 같은 꽃에 대해 주로 연구가 이루어졌다.

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

감자 중에는 육질이 진한 적색을 띠거나 자색을 띠는 유색감자가 있어 anthocyanin의 색소원으로서 그 특성이 조사된 바 있다⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. Harborne⁽¹⁶⁾은 적색감자의 괴경과 껍으로부터 10종의 anthocyanin을 분리하여 이들 중 6종은 *p*-coumaric acid로 acyl화된 구조를 갖는 6가지의 일반적인 anthocyanidin들의 5-glucoside 3-rhamnosylglucoside의 구조를 가졌으며, 나머지 4종은 pelagonidin, cyanidin, delphinidin 및 petunidin의 3-rhamnosylglucoside의 구조를 갖고 있음을 밝혀냈다. 최근에 Rodriguez-Sanona 등⁽¹⁷⁾은 33종의 적색감자를 수집하여 색소성분을 조사하여 7종의 anthocyanin을 분리하였으며, 적색감자색소의 주성분은 *p*-coumaric acid로 acyl화된 pelagonidin-3-glucoside이며, 다음으로 pelagonidin-3-rutinoside가 acyl화되거나 비acyl화된 유도체로 존재하였으며, 이외에 peonidin 유도체도 미량 존재함을 보고하였다. 또한 Howard 등⁽¹⁸⁾은 유색감자의 anthocyanin색소의 주성분은 3-(*p*-coumarylrutinoside)-5-glucoside pelargonidin 또는 peonidin 형태라고 보고하여 유색감자에는 다양한 anthocyanin이 함유되어 있음을 보고하였다. 특히 자색감자(*Solanum tuberosum* L.)는 자색고구마와 마찬가지로 표피뿐만 아니라 과육 부위까지 진한 자색을 띠어 새로운 anthocyanin의 색소원으로 개발이 기대되는 작물이나 자색감자색소의 안정성과 특성에 관하여는 아직 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 자색감자로부터 anthocyanin색소를 분리하여 새로운 천연 식용색소원으로 개발가능성을 조사하기 위하여 자색감자색소의 안정성에 대한 pH, 당, 유기산, 금속이온, ascorbic acid 및 광 등의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

신선한 자색감자를 미국 네브라카주의 링컨시에 소재하는 슈퍼마켓에서 구입하여 4°C의 냉장온도에 보관하면서 시료로 사용하였다.

색소의 추출 및 정제

자색감자로부터 anthocyanin색소의 추출과 정제는 Fig. 1에 나타낸 방법에 따라 실시하였다. 자색감자에 함유되어 있는 anthocyanin색소를 정량적으로 추출하기 위하여 100 g의 시료를 2 mm두께로 세절한 후 0.5% TFA in EtOH용액을 시료가 완전히 잠기도록 가하여 상온의 암소에서 색소를 추출하였다. 추출이 끝난 후 색소추출액을 분리하기 위하여 Whatman No.

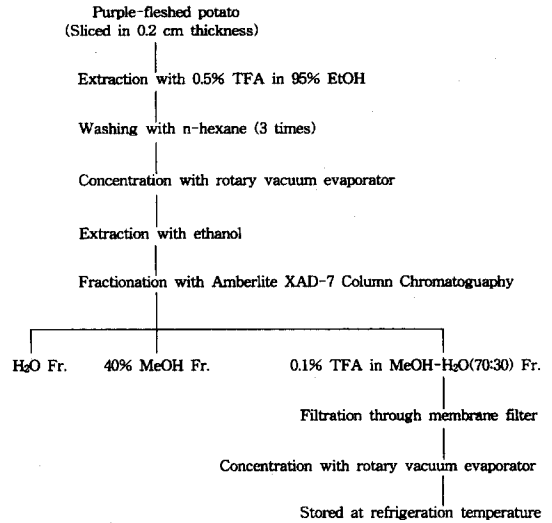


Fig. 1. Procedure for extraction and purification of purple-fleshed potato anthocyanin.

1여과지를 사용하여 흡인여과하고 잔사는 감자색소가 완전히 제거될 때까지 동일 용매를 사용하여 반복추출하였다. 이상의 방법으로 얻어진 색소추출액은 진공압농축기(Buchi, R-124, Switzerland)를 사용하여 30°C에서 농축한 후, 농축액을 분액여두를 사용하여 hexane을 사용하여 지용성물질을 제거하였으며 이 과정을 3회 반복 실시하였다. 이렇게 얻어진 색소추출액 중에는 여전히 anthocyanin 이외에 다른 불순물이 섞여 있으므로 anthocyanin의 정제를 위하여 Amberlite XAD-7 (20~50 mesh, Organo Co. LTD, Tokyo, Japan) column chromatography를 행하였다. 이때 column은 deionized water를 사용하여 세척 후 40% MeOH를 사용하여 당, 아미노산, 유기산, 저분자 phenol 및 polymerized dark brown pigment 등을 제거하였다. Column 중 잔존흡착획분은 0.1% TFA in MeOH-H₂O (70:30) 용매로 색소를 추출 후 membrane filter (Nylon, 5.0 micron)를 사용하여 여과하였으며 색소가 완전히 건조될 때까지 감압농축하였다. 이를 다시 50 mL의 MeOH로 용해시켜 표준색소액을 제조하여 냉장고에 저장하여 두면서 본 실험에 사용하였다.

pH 변화에 따른 분광학적 특성

자색감자 색소의 pH 변화에 따른 분광학적 특성을 조사하기 위하여 정제색소액을 pH가 1.0~12.0으로 조절된 완충용액으로 20배 희석하여 각각의 용액의 흡수파장에 대한 흡광도의 변화를 분광광도계(Hewlett Packard, 8452A, U.S.A)를 사용하여 조사하였다.

pH의 영향

자색감자색소의 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-Lubs완충용액(0.2 M KCl+0.2 M HCl)을 pH 3.0에서 pH 7.0까지는 MacIlvaine완충용액(0.1 M citric acid+0.2 M Na₂HPO₄)을 사용하였다. 앞서 제조한 표준색소액을 각 pH 용액으로 30배 희석하여 pH별로 14개의 cap test tube에 각각 10 mL씩 넣고 밀봉한 후 반응이 빨리 진행되도록 60°C의 incubator에 보관하면서 24시간 간격으로 2개씩의 시료를 취하여 분광광도계를 사용하여 흡광도의 변화를 측정하였다. 이 때 흡광도는 각 pH로 조절된 색소용액의 최대 흡광도를 나타내는 파장에서 측정하였다.

당류의 영향

자색감자 색소의 안정성에 대한 당의 영향을 조사하기 위하여 pH 2.0 완충용액으로 40배 희석한 표준색소액에 우선 glucose, galactose, fructose, maltose, sucrose를 0.1, 0.5, 1.0 M이 되도록 용해시킨 후 528 nm에서 흡광도를 측정하여 당의 종류 및 농도에 따른 흡광도의 변화를 비교하였다. 다음에 이들 중에서 흡광도의 값이 높은 0.1 M 농도의 색소용액을 선택하여 저장 안정성을 조사하였는데 당의 첨가에 의한 자색감자색소의 안정성은 각종 당을 종류별로 60°C의 incubator에 보관하면서 24시간 간격으로 528 nm에서 흡광도의 변화를 조사하였다.

유기산의 영향

유기산이 자색감자 색소의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 malonic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, succinic acid 등 5종의 유기산을 사용하였는데 우선 pH 2.0의 완충용액을 사용하여 40배로 희석하여 제조한 색소액에 유기산의 농도가 0.1, 0.5, 1.0 M이 되도록 각각의 유기산을 첨가한 후 528 nm에서 흡광도를 측정하여 유기산의 농도에 따른 흡광도의 변화를 조사하였다. 다음에 이들 중에서 흡광도 값이 높은 것으로 나타난 유기산의 농도가 1.0 M인 색소용액을 사용하여 앞서와 같은 방법으로 흡광도의 변화를 경시적으로 측정하여 유기산의 종류에 따라 색소액의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

금속이온의 영향

자색감자 색소의 안정성에 대한 금속이온의 영향을 조사하기 위하여 금속이온으로서 Hg²⁺ (HgCl₂), Ag²⁺

(AgNO₃), Fe²⁺ (Fe₂(SO₄)₃), Cd²⁺(CdCl₂), Mn²⁺(MnSO₄), Al³⁺(Al₂(SO₄)₃), Zn²⁺(ZnSO₄), Cu²⁺(CuSO₄) 등 8종의 금속염을 pH 3.0인 완충용액으로 30배 희석하여 제조한 색소액에 금속이온의 농도가 10 ppm 및 100 ppm이 되도록 각각의 금속염을 첨가한 후 앞서와 같은 방법으로 흡광도의 변화를 경시적으로 측정하여 금속이온에 의한 색소액의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

Ascorbic acid의 영향

자색감자 색소의 안정성에 미치는 ascorbic acid의 영향을 조사하기 위하여 pH 2.0인 완충용액으로 40배 희석한 색소액에 ascorbic acid와 thiourea를 각각 농도별로 첨가한 후, cap test tube에 충전하고 밀봉하여 60°C의 항온기에 저장하면서 24시간 간격으로 흡광도의 변화를 측정하였다.

광의 영향

자색감자 색소의 안정성에 대한 광의 영향을 조사하기 위하여 pH 2.0인 완충용액을 사용하여 40배로 희석하여 제조한 색소액을 20 mL씩 취하여 cap test tube에 넣고 밀봉한 후 일부는 일광 또는 형광등에 노출시키면서 상온에 보관하였고 나머지는 암소에 보관하면서 색소액의 경시적인 흡광도의 변화를 528 nm에서 측정하였다.

결과 및 고찰

색소의 추출 및 정제

자색감자 100 g을 사용하여 Fig. 1에 표시한 방법에 따라 anthocyanin 색소를 분리 정제하여 약 390 mg의 정제 색소를 얻었다. 이는 색소의 회수율이 생물기준으로 0.39%에 해당하는 것으로 Lewis 등⁽⁸⁾이 보고한 자색감자의 색소함량이 육질에는 183.6 mg/100 g, 표피부위에는 507.3 mg/100 g 이라는 결과와 잘 일치한다. 최근에 Rodriguez 등⁽⁹⁾은 33종의 적색감자를 수집하여 색소함량을 조사한 결과 적색감자의 anthocyanin 색소함량은 2.4~40.3 mg/100 g 임을 보고하였다. 자색감자의 색소함량은 색소함량이 높은 적색감자보다 약 10배정도 높으나, 자색고구마⁽³⁾보다는 10배정도 낮은 것으로 나타났다.

pH 변화에 따른 색소의 분광학적 특성

자색감자 색소 용액의 색깔은 pH의 변화에 따라 특징적인 변화를 보였는데, pH가 1.0~3.0일 때 적색, pH가 7.0~8.0일 때는 청색, pH가 9.0~12.0일 때는 무

색을 나타냈다. 일반적으로 anthocyanin 색소는 산성용액에서는 anthocyanin을 구성하는 수산기의 수에 따라 색깔이 orange-red에서 mauve까지 변하며 중성에서는 pseudobase가 형성되어 무색을, 그리고 pH 9.0 이상에서는 anhydrobase의 형태로 되어 푸른색을 나타내어 pH의 변화에 대한 지시약과 같은 작용을 한다고⁽¹⁾ 알려져 있는데, 자색감자의 색소용액도 pH의 변화에 따라 특징적인 색깔의 변화를 나타냈다. 이러한 현상은 pH가 낮은 용액에서는 anthocyanin이 적색을 띠는 flavylium 양이온으로 존재하나 pH가 4.5이상으로 증가하면서 flavylium 양이온이 양자를 잃게 되어 옅은 자색 또는 청색을 띠는 quinoidal anhydrobase를 형성하고 pH가 중성부근에 접근하면서 무색의 carbinol pseudobase를 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다⁽²²⁾. 자색감자 색소 용액의 분광학적인 spectrum의 변화도 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 pH 변화에 대하여 큰 변화를 보이고 있다. pH가 1.0에서 5.0까지의 산성 영역에서는 pH가 증가함에 따라 흡광도값이 감소되어 적색의 강도가 떨어짐을 알 수 있으며, 중성의 pH 범위에서부터 적색이 사라지고 pH가 증가함에 따라 점차 청색으로 변색되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 pH가 증가할수록 최대흡수파장이 장파장 쪽으로 이동하는 bathochromic shift 현상을 나타냈는데, 이러한 bathochromic shift 현상은 anthocyanin 색소에서 흔히 관찰되며, 결과적으로 anthocyanin 색소는 자주색에서 청색으로 변화하는 것으로 알려져 있다^(7,20).

자색감자 색소에 대한 bathochromic shift 현상을 보다 확실히 조사하기 위하여 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 pH 변화에 따른 최대흡수파장의 변화 양상을 도사하였다. 앞서 설명한 바와 같이 자색감자 색소의 pH가

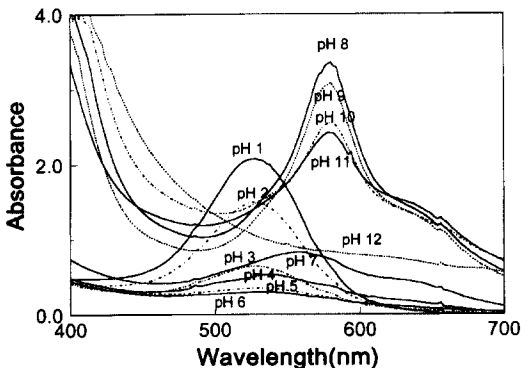


Fig. 2. Absorption spectra of the anthocyanin pigment from purple-fleshed potato in buffer solutions of various pH.

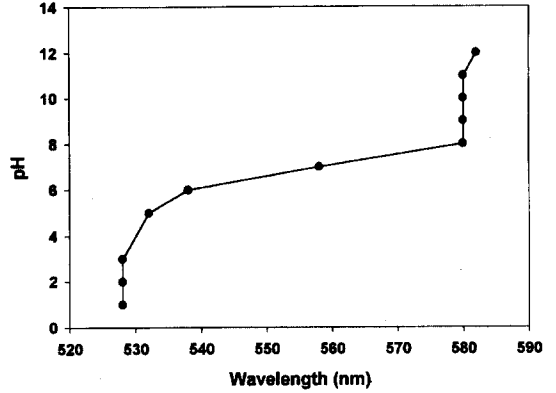


Fig. 3. Effect of pH on the wavelength of maximum absorption of anthocyanin pigment from purple-fleshed potato.

4.0 이상으로 증가하면 색깔이 적색으로부터 점차 청색으로 변하면서 최대흡수파장도 급격하게 증가함을 볼 수 있다. Asen 등⁽²¹⁾은 cyanidin 3-glucoside의 알루미늄 복합체에 대하여 pH가 3.00에서 3.50사이에서 pH가 증가함에 따라 색깔이 적색으로부터 청-자색으로 변하면서 최대흡수파장이 515로부터 545 nm까지 급격하게 증가한다는 사실을 보고하였다.

색소의 강도에 미치는 pH의 영향

자색감자 색소용액의 pH에 대한 영향은 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 자색감자 색소는 산성영역에서는 적색을 띠었는데 pH가 증가할수록 적색의 강도가 감소하고 중성영역에서는 적색이 사라지고 청색으로 변색되었다가 알칼리성영역에서는 녹색으로 변색되었다. 자색고구마의 anthocyanin 색소에서도 이러한 현상이

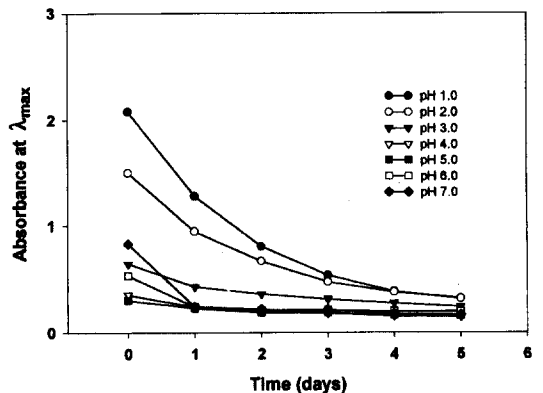


Fig. 4. Effect of pH on the color intensity of purple-fleshed potato anthocyanin solution.

발견되었다⁽¹²⁾.

당류의 영향

당의 종류와 첨가농도에 따른 자색감자 색소의 색깔강도에 미치는 영향은 Fig. 5(A)에 나타낸 바와 같다. 당의 첨가에 의해 색깔의 강도는 오히려 감소하는 경향을 보였는데, 사용한 다섯 가지 당 중에서 색깔 강도 감소에 영향을 미치는 순서는 maltose, sucrose, galactose, fructose, glucose 순이었다. 이는 포도과피 anthocyanin에 대한 당류의 영향을 조사한 Shim 등⁽²³⁾의 결과와 일치한다. 사용한 당의 농도가 증가할수록 흡광도는 감소하여 자색감자 anthocyanin색소는 당의 첨가에 의해 안정성이 감소함을 알 수 있었다. 첨가한 당의 농도를 0.1 M로 조정하여 자색감자 anthocyanin 색소의 안정성을 살펴본 결과는 Fig. 5(B)에 나타낸 바와 같다. 당의 첨가에 의해 anthocyanin이 파괴되어 3일 후에는 흡광도 값이 초기의 약 30% 수준으로 떨어졌으며, 사용한 당의 종류에 대해서는 뚜렷한 차이가 없었다. 이러한 결과는 자색고구마에서 추출한 anthocyanin색소에 대한 당류첨가효과를 조사하여 당의 첨가가 무첨가구에 비해 색깔강도를 높여준다는 이 등⁽¹³⁾의 보고와는 일치하지 않으나 이는 색소 조성상의 차이로 생각된다.

유기산의 영향

유기산의 종류 및 첨가한 농도에 따른 자색감자 anthocyanin색소의 색깔강도 및 안정성에 미치는 영향은 Fig. 6에 나타낸 바와 같다. 사용한 다섯 가지 유기산 모두 첨가농도가 높을수록 색깔강도는 증가하는 경향을 띠었고 유기산 첨가구는 종류에 관계없이 무

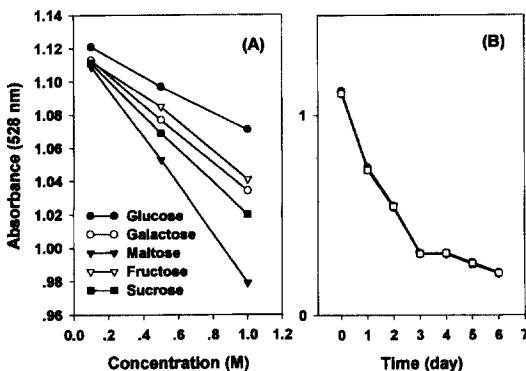


Fig. 5. Effect of sugars and their concentrations on the color intensity (A) and the stability (B) of purple-fleshed potato anthocyanin solution.

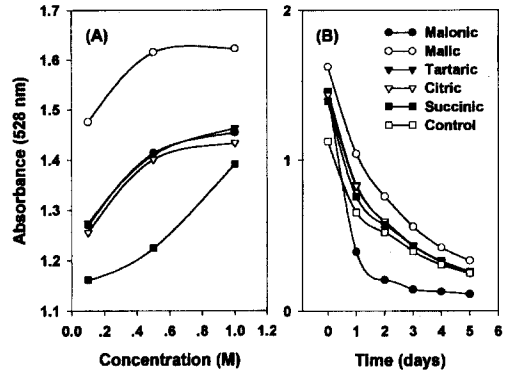


Fig. 6. Effect of organic acids and their concentrations on the color intensity (A) and the stability (B) of purple-fleshed potato anthocyanin solution.

첨가구에 비해 흡광도가 증가하였으며, 그 정도는 첨가한 유기산의 농도가 증가할수록 크게 나타났다(Fig. 6(A)). 이러한 효과는 유기산의 첨가로 인해 pH가 저하되어 색깔강도가 증가되었으며, 결과적으로 유기산은 anthocyanin색소의 안정성을 증진시키는 것으로 생각된다. 1.0 M의 유기산을 첨가한 색소용액의 저장 안정성은 Fig. 6(B)에 나타낸 바와 같았다. 각 유기산 중에서 malic acid가 anthocyanin색소의 안정성에 크게 기여함을 볼 수 있었으며, malonic acid는 24시간 이후부터 흡광도 값이 다른 것에 비해 급속하게 떨어졌는데 이는 anthocyanin색소가 더 빨리 파괴되었음을 의미한다. Anthocyanin색소의 안정성을 증진시키는데 malonic acid가 기여하지 못한다는 사실은 자색고구마의 anthocyanin색소⁽¹³⁾와 나무딸기의 anthocyanin 색소⁽²⁴⁾에 대해서도 밝혀진 바가 있다. 자색감자 anthocyanin 색소의 저장 안정성에 대한 각 유기산의 효과는 malic acid, tartaric acid, citric acid, succinic acid 순으로 나타났다.

금속이온의 영향

자색감자 색소용액에 Hg²⁺(HgCl₂), Ag²⁺(AgNO₃), Fe²⁺(Fe₂(SO₄)₃), Cd²⁺(CdCl₂), Mn²⁺(MnSO₄), Al³⁺(Al₂(SO₄)₃), Zn²⁺(ZnSO₄), Cu²⁺(CuSO₄)를 10 ppm과 100 ppm씩 첨가하여 60°C에 저장하면서 anthocyanin색소에 대한 이들 금속이온의 영향을 조사한 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다. 일반적으로 Cu²⁺를 제외하고는 금속이온은 자색감자색소의 안정성을 증진시켰으며, 그 효과는 낮은 농도(10 ppm)를 첨가한 것이 높은 농도(100 ppm)를 첨가한 것 보다 더 높게 나타났다. Ag²⁺와 Fe²⁺를 100 ppm을 첨가했을 경우는 색소량함이 대조구보

Table 1. Effects of metal ions on the retention of purple potato pigment

Metal ion	Concentration (ppm)	Residual Pigment (%)				
		0 day	1 day	2 days	3 days	4 days
control	0	100	74.9	49.0	33.3	23.0
Hg ²⁺	10	100	77.7	54.9	42.0	31.9
	100	100	77.3	54.3	42.3	30.8
	10	100	78.2	55.0	42.3	32.2
Ag ²⁺	10	100	65.2	41.2	30.3	22.8
	100	100	29.5	23.5	21.2	17.6
Fe ²⁺	10	100	79.1	54.9	40.6	29.3
	100	100	80.2	58.4	45.2	34.7
	100	100	80.0	58.9	43.6	33.1
Mn ²⁺	10	100	79.9	56.1	44.3	33.8
	100	100	80.4	56.6	44.4	33.5
	100	100	80.5	57.2	44.9	34.5
Al ³⁺	10	100	80.7	57.1	45.3	34.2
	100	100	80.9	57.2	44.3	34.1
Zn ²⁺	10	100	81.1	58.1	45.1	34.4
	100	100	30.6	18.9	18.0	14.0
	100	100	23.1	16.5	15.1	11.8

다 오히려 떨어지는 것으로 나타나 자색감자색소의 안정화를 위해서는 저농도의 금속이온을 첨가하는 것이 바람직한 것으로 생각된다. 금속이온을 첨가함으로써 anthocyanin 색소의 안정성을 증가시킨 금속이온은 Cd²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ag²⁺, Hg²⁺ 순으로 나타났다. Fe²⁺ 100 ppm 첨가구나 Cu²⁺ 첨가구는 저장 24시간 이후부터 anthocyanin 색소 함량을 다른 금속들에 비해서 월등히 떨어짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 이 등⁽¹³⁾이 자색고구마의 anthocyanin 색소의 안정성에 대한 금속이온의 영향을 조사한 결과에서 Al³⁺과 Cd²⁺ 등으로 자색고구마색을 안정화시킬 수 있다는 보고와 일치하였으며, 반면에 Mn²⁺이 자색고구마 색소의 안정화에는 기여하지 못했다는 보고와는 다소 차이를 보였다. 자색감자 색소용액에서는 Mn²⁺ 첨가가 무첨가구보다 11% 정도 더 높은 색소 잔존율을 나타내 Mn²⁺도 자색감자 색소의 안정화에 기여하였다. 일반적으로 anthocyanin 색소는 각종 금속이온과 반응하여 착화합물을 형성⁽²⁵⁾하는데 Sistrunk와 Cash⁽²⁶⁾는 주석염과 알루미늄 염이 딸기색을 안정화 시켰다고 하였으며, Wrolstad와 Erlandson⁽²⁷⁾도 상기 금속염으로 처리한 딸기 퓨레가 적색으로 보존되었다고 보고하였다.

Ascorbic acid의 영향

자색감자 anthocyanin 색소용액에 대한 ascorbic acid의 영향을 살펴 본 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 ascorbic acid는 자색감자색소의 안정성을 저하시켰는데, ascorbic acid만을 첨가한 경우 anthocyanin의

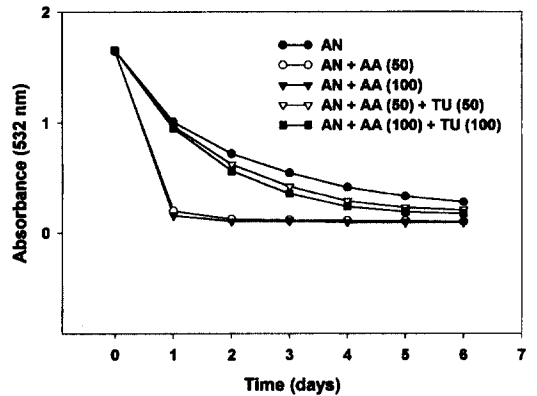


Fig. 7. Effect of ascorbic acid on the stability of purple-fleshed potato anthocyanin solution (AN: Anthocyanin Solution; AA: Amino Acid; TU: Thiourea; 50 : 50 mg; 100 : 100 mg)

파괴속도가 빨랐으며 ascorbic acid와 thiourea를 첨가한 시료에서는 anthocyanin의 파괴속도가 둔화되었다. ascorbic acid의 첨가에 의해 anthocyanin의 안정성이 떨어지는 현상은 다른 anthocyanin에서도 흔히 관찰되는 현상⁽²³⁾으로, 이는 anthocyanin 색소가 ascorbic acid의 자동산화에 의해 파괴된 것으로 여겨지는데 이를 방지하기 위해서는 산소와의 반응을 최소화하는 것이 필요하다⁽²³⁾. Sondheimer와 Kertesz⁽²⁸⁾는 ascorbic acid의 호기산화가 잘 일어날 수 있는 조건하에서 anthocyanin의 파괴속도가 빨랐다고 하였으며, Markakis 등⁽²⁹⁾은 딸기 anthocyanin 색소의 파괴에 대하여 ascorbic acid

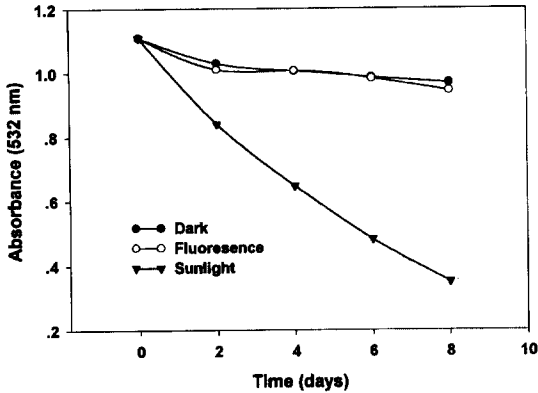


Fig. 8. Effect of lights on the stability of purple-fleshed potato anthocyanin solution.

와 산소가 상승작용을 나타낸다고 하였다. Clydesdale 등⁽³⁰⁾은 건조분말음료의 포장시 질소가스를 충전하므로써 Concord grape 색소의 안정성을 증진시킬 수 있음을 보고하였다. 또 다른 방법으로는 본 연구결과에서도 밝혀진 바와 같이 thiourea를 첨가하는 방법이 있는데 그 첨가량도 색소의 안정성에 영향을 미침을 알 수 있다.

광의영향

자색감자 anthocyanin 색소의 광에 대한 영향은 Fig. 8에 나타난 바와 같다. 광을 차단하여 저장한 경우와 형광등에 노출하여 저장한 경우에는 별로 색깔강도의 변화가 없었으나 색소용액을 일광에 노출시켜 저장한 것은 색깔의 강도가 현저하게 감소하였다. 이 결과는 일광이 자색감자 anthocyanin 색소의 안정성을 크게 저하시킨다는 이 등⁽³¹⁾의 결과와 잘 일치한다. Palamidis와 Markakis⁽³¹⁾는 포도색소를 함유하는 탄산음료를 20°C의 암소와 일광하에 보관했을 때 제품의 반감기가 각각 416일과 197일이었음을 보고하였다. 이러한 결과는 일반적으로 anthocyanin 색소의 파괴가 광에 의해 촉진됨을 의미한다.

요 약

자색감자의 anthocyanin 색소의 안정성에 대한 pH, 당, 유기산, 금속이온, ascorbic acid 및 광의 영향을 조사하였다. 자색감자 색소는 pH가 낮을수록 anthocyanin 색소의 안정성이 증가하였으며 pH가 높아질수록 색소용액의 최대흡수파장이 장파장 쪽으로 이동하는 bathochromic shift 현상이 관찰되었다. 당류 첨가는 오히려 무첨가구에 비해서 저장 안정성을 저하시켰는데

maltose, sucrose, galactose, fructose, glucose 순으로 안정성이 저하되었다. 유기산은 anthocyanin 색소의 안정화에 크게 기여하였으며 그 순서로는 malic acid, tartaric acid, citric acid, succinic acid 순으로 나타났고 malonic acid는 오히려 안정성을 떨어뜨렸다. 금속이온은 Cu²⁺을 제외하고는 anthocyanin 색소의 안정화에 기여하였으며 특히 Cd²⁺, Al³⁺이 효과적이었다. Ascorbic acid는 anthocyanin 색소의 파괴를 초래하여 안정성을 저하시켰으나 thiourea를 첨가하므로 색소파괴의 정도를 낮출 수 있었다. 일광에 의해 anthocyanin 색소의 파괴가 촉진된 반면 광을 차단할 경우 색소를 안정화시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구를 지원해 준 목포대학교 식품산업기술연구센터에 깊이 감사를 드립니다.

문 헌

- Francis, F.J.: Food colorants: Anthocyanins. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **28**, 273-314 (1989)
- 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.39-78 (1992)
- Makakis, P.: Anthocyanins and their stability in foods. *Crit. Rev. Food Technol.*, **4**(4), 437-456 (1974)
- Shrikhande, A.J.: Anthocyanins in foods. *Crit. Rev. Food Sci. & Nutr.*, **7**(3), 193-218 (1976)
- Francis, F.J.: Anthocyanins as food colors. *Food Technol.*, **29**(5), 52, 54(1975)
- Philips, T.: Utilization of plant pigments as food colorants. *Food Prod. Dev.*, **9**(3), 50 (1975)
- Jackman, R.L., Yada, R.Y., Tung, M.A., and Speers, R. A.: Anthocyanins as food colorants-A Review. *J. Food Biochem.*, **11**, 201-247 (1987)
- Idaka, E., Suzuki, K., Yamakita, H., Ogawa, T. and Goto, T.: Structure of monoacylated anthocyanins isolated from red cabbage, *Brassica oleracea*. *Chem Lett.* 145-148 (1987)
- Shi, Z., Lin, M. and Francis, F.J.: Stability of anthocyanins from *Tradescantia pallida*. *J. Food Sci.* **57**, 758-759 (1992)
- Shi, Z., Lin, M. and Francis, F.J.: Anthocyanins of *Tradescantia pallida*. Potential food colorants. *J. Food Sci.* **57**, 761-765 (1992)
- Murai, K. and Wilkins, D.: Natural red color derived from red cabbage. *Food Technol.* **44**, 131 (1990)
- Kim, S.J., Rhim, J.W., Lee, L.S. and Lee, J.S.: Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**, 345-351 (1996)
- Lee, L.S., Rhim, J.W., Kim, S.J., Chung, B.C.: Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 352-359 (1996)

14. Yoon, T.H., Lee, S.J. and Kim, K.S.: Studies on the utilization of plant pigments. I. Isolation and identification of anthocyanin pigments in Ganges Amaranth (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.* **10**, 194-202 (1978)
15. Kim, K.S., Lee, S.J. and Yoon, T.H.: Studies on the utilization of plant pigments. II. Studies of anthocyanin pigments in Ganges Amaranth (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.* **11**, 42-49 (1979)
16. Harborne, J.B.: Plant polyphenols. I. Anthocyanin production in the cultivated potato. *Biochem. J.*, **74**, 262-269 (1960)
17. Rodriguez-Saona, L.E, Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E.: Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. *J. Food Sci.* **63**, 458-465 (1998)
18. Lewis, C.E.: Biochemistry and regulation of anthocyanin synthesis in potato and other tuber-bearing Solanum species. Ph.D. thesis, Dept. of Plant & Plant Microbial Science, Univ. of Canterbury, Christchurch, New Zealand (1996) *J. Food Sci.* **63**, 458-465 (1998)]
19. Howard, H.W., Kukimura, H. and Whitmore, E.T.: The anthocyanin pigments of the tubers and sprouts of tuberous potatoes, *Potato Res.*, **13**, 142 (1970)
20. Yamazaki, T., Owari, K., Kawasaki, Y., Yamada, T. and Yoshihira, K.: Study on red color development of sweet potato epidermis by treatment with phosphate preparations. *Eisei Shikensho hokoku*, **104**, 154 (1986)
21. 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**, 653-659 (1969)
22. Bassa, I.A. and Francis, F.J.: Stability of anthocyanins from sweet potatoes in a model beverage. *J. Food Sci.*, **52**, 1753-1754 (1987)
23. Shim, K.H., Kang, K.S., Choi, J.S., Seo, K.I. and Moon, J.S.: Isolation and stability of anthocyanin pigments in grape peels (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **23**, 279-286 (1994)
24. Park, J.M and Joo, K.J: Stability of anthocyanin pigment from juice of raspberries (in Korean). *Korean J. Nutr. & Food*, **11**(3), 67-74 (1982)
25. Kim, H.S. and Ahn, S.Y.: Studies on the formation of anthocyanin metal complex (in Korean). *J. Korean Agricul. Chem. Soc.*, **21**, 22-30 (1978)
26. Sistrunk, W.A. and Cash, J.N.: The effect of certain chemicals on the color and polysaccharides of strawberry puree. *Food Technol.*, **24**, 169-173 (1970)
27. Wrolstad, R.E. and Erlandson, J.A.: Effect of metal ions on the color of strawberry puree. *J. Food Sci.*, **38**, 460-463 (1973)
28. Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I.: Participation of ascorbic acid in the destruction of anthocyanin in strawberry juice and model systems, *Food Res.*, **18**, 475-479 (1953)
29. Markakis, P., Livingston, G.E. and Feller, C.R.: Quantitative aspects of strawberry pigment degradation, *Food Res.*, **22**, 117-129 (1957)
30. 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**, 1687-1692, 1697 (1978)
31. Palamidis, N. and Markakis, P.: Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. *J. Food Sci.*, **40**, 1047-1049 (1975)

(1999년 1월 23일 접수)