

## 꽃양배추 색소의 추출특성

이장욱 · 이향희 · 임종환

목포대학교 식품공학과 및 식품산업기술연구센터

## Extraction Characteristics of Red Flower Cabbage Pigment

Jang-Wook Lee, Hyang-Hee Lee and Jong-Wan Rhim

Department of Food Engineering and Food Industrial Technology Research Center,  
Mokpo National University

Extraction characteristics of anthocyanin pigment from red flower cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) as a new source of natural food colorant were investigated. The pigment extracted from red flower cabbage showed the characteristic bathochromic shift of the maximum wavelength of light absorption ( $\lambda_{max}$ ) as pH of the solution changed from pH 1 to 12. As the concentration of citric acid in the extraction solvent increased, extraction rate and total optical density (TOD) of the extract increased. Maximum TOD was obtained by using the extracting solvent including 0.8~1.0% citric acid and stable pigment solution was obtained by using the extracting solvent including 10~20% ethanol in distilled water. As a result, 10% ethanolic solution with 0.8% citric acid was decided as the optimum extraction solvent for the anthocyanin pigment from red flower cabbage. Within the experimental ranges, the extraction rate increased and therefore extraction time decreased as the extraction temperature increased. The times to reach a certain value of TOD i.e., 2.1 were 24, 8, 4 and 2 hours at extraction temperature of 5, 20, 40 and 60°C, respectively.

**Key words :** natural food colorant, red flower cabbage, anthocyanin, extraction

### 서 론

식용색소 중에서 적색색소가 가장 많이 사용되고 있는데<sup>(1)</sup>, 최근에 합성식용색소의 사용이 점차 규제되면서 천연 소재로부터 얻을 수 있는 적색계 식용색소의 개발에 관한 관심이 높아지고 있다<sup>(2,3)</sup>. 붉은 색을 나타내는 천연식용색소 중에는 파프리카, 토마토 색소, 코치닐, beet나 선인장 열매에서 추출한 베타닌, 자초색소, 홍국색소 및 anthocyanin 등이 있으나 이들 천연소재의 식용색소들은 합성색소에 비해 색소의 농도가 낮고 안정성이 떨어지며, 색소원에서 유래하는 이취 문제와 경우에 따라 용해성의 문제가 있어 식품에 적용하는데 제한이 있다<sup>(1,4)</sup>.

이들 적색계통의 천연식용색소 중 사용이 금지되거나 제한적으로 사용이 허용되고 있는 적색의 합성식용색소를 대신하여 사용할 수 있는 잠재력이 가장 높은 것이 anthocyanin 인 것으로 알려져 있다<sup>(2,5)</sup>. Anthocyanin은 포도, 딸기, 적양배

추 등의 과채류와 자색의 고구마나 감자와 같은 뿌리 또는 줄기의 저장기관 및 꽃이나 열매 등에 존재하는 주황에서부터 적색, 분홍색, 보라색 및 청색에 이르는 다양한 색상을 나타내는 수용성 색소로서 자연계에 약 300여 종의 anthocyanin 이 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>(6)</sup>. Anthocyanin의 색소원으로 포도주 제조 시에 부산물로 얻어지는 포도껍질<sup>(3,4,6)</sup>과 적양배추<sup>(7-9)</sup>를 주로 사용하고 있으며, 이외에도 유색의 고구마<sup>(10-13)</sup>와 감자<sup>(14,15)</sup>, red radish<sup>(16,17)</sup>, 갓<sup>(18)</sup>, 나무딸기<sup>(19)</sup>, 유색미<sup>(20,21)</sup> 등의 이용가능성에 대한 연구가 이루어진 바 있다. 또한 새로운 anthocyanin계 색소원으로 자주색의 꽃양배추의 이용가능성에 대해 조사된 바 있다<sup>(22)</sup>. 꽃양배추 (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)는 영명으로는 flower cabbage 또는 ornamental cabbage라 불리는 양배추에 매우 가까운 십자화과의 식물로서 일본에서 개량되어 일본과 우리나라에서 주로 재배되고 있는데, 꽃양배추는 겨울철의 낮은 기온에서도 잘 견디며, 잎 전체가 짙은 자주색을 띠어 겨울철에 꽃을 대신하여 가로의 관상용으로 널리 재배되고 있다. 꽃양배추는 anthocyanin의 색소원으로 널리 쓰이고 있는 적양배추와는 달리 결구되지 않은 배추모양을 하고 있으며, 중심부에서부터 바깥쪽으로 자주색을 나타내고 있다. Lee 등<sup>(22)</sup>은 꽃양배추의 색가가 적양배추보다 높으며, 열안정성도 우수함을 밝힌 바 있다. 꽃양배추를 anthocyanin의 새로운 색소원으로 개발하기

Corresponding author : Jong-Wan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorimri, Chungkye, Muan, Chonnam, 534-729, Korea  
Tel : 061-450-2423  
Fax : 061-454-1521  
E-mail : jwrhim@chungkye.mokpo.ac.kr

위해서는 앞으로 색소의 추출 및 안정성, 색소의 성분 등에 관한 연구가 수행되어야 한다.

본 연구에서는 꽃양배추로부터 anthocyanin 색소의 최적 추출조건을 결정하기 위하여 꽃양배추색소의 효율적인 추출용매, 추출용매에 첨가하는 citric acid의 농도 및 최적의 추출온도를 결정하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

꽃양배추(*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)는 목포대학교 원예실습농장에서 1999년 8월에 모종을 심어 재배한 것으로 1999년 12월에 수확하여 사용하였다. 꽃양배추의 적색부분인 중심부에서부터 잎을 채취하여 엽맥을 제거하고 엽신 부분만을 5×5 mm의 크기로 세절하여 색소추출용으로 사용하였다.

### pH에 따른 색소의 분광학적인 특성

세절한 꽃양배추를 -80°C의 deep freezer(ULT 1786-5-D14, Revco, USA)에서 24시간 동결시킨 후 동결건조(Beta-1-8k, B. Braun, Germany)하여 분말화하여 pH 1~12의 buffer를 사용하여 색소를 추출하였으며, pH 1, 2의 buffer는 0.2 M HCl; 0.2 M KCl, pH 3~8의 buffer 0.1 M citric acid; 0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH 9~11 buffer는 0.2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0.2 M NaHCO<sub>3</sub>, pH 12 buffer는 0.1 M NaOH; 0.05 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 사용하였다<sup>(12)</sup>. 분말 꽃양배추 0.5 g을 50 mL의 buffer로 1시간 추출한 후 membrane filter(pore size: 0.8 μm)로 여과하여 400~700 nm의 파장범위에서 pH에 따른 분광학적인 특성을 조사하였다.

### Citric acid 농도의 영향

꽃양배추색소로부터 색소의 추출효율을 높이기 위하여 추출용매에 citric acid를 첨가하였다<sup>(12)</sup>. 추출용매에 첨가하는 최적 citric acid 농도를 결정하기 위하여 citric acid를 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0% 농도로 조절된 수용액을 용매로 하여 꽃양배추색소를 추출하였다. 이들 추출용매의 pH는 citric acid를 0.2%를 첨가했을 때 2.8이었고, citric acid의 첨가량이 증가할수록 점차 감소하여 citric acid를 1% 첨가하였을 때 2.2를 나타냈다. 이러한 pH는 anthocyanin 색소를 안정화시킬 수 있는 범위에 속한다<sup>(6)</sup>. 세절한 꽃양배추 25 g에 대하여 500 mL의 용매를 가한 후 20°C로 조절된 항온기내에서 정치상태로 24시간 동안 추출한 후 filter paper(Whatman NO. 2)와 membrane filter(pore size: 0.8 μm)로 여과하여 색소의 농도를 측정하였다.

### 총흡광도 측정

색소추출액의 색소 추출정도는  $\lambda_{max}$ 에서의 흡광도 값으로 조사하였다. 추출된 색소액을 동일 추출용매로 희석하여 spectrophotometer(8452A, Hewlett Packard, USA)로 흡광도를 측정 후 희석배수를 곱하여 총흡광도(total optical density; TOD)로 표시하였다.

### Ethanol 농도의 영향

추출용매에 대한 ethanol 첨가량을 결정하기 위하여 ethanol

농도를 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 및 100%(v/v)로 조절하여 추출효과를 비교하였다. 이때 citric acid의 농도는 모든 용매에 0.8%가 되게 첨가하고 추출 방법은 앞서와 동일한 방법으로 24시간 동안 추출하면서 색소의 추출정도를 조사하였다.

### 추출온도의 영향

꽃양배추색소의 최적의 추출온도를 결정하기 위하여 5, 20, 40, 60°C의 온도에서 추출효과를 비교하였다. 이때 추출용매로는 0.8% citric acid를 함유하는 10% ethanol 용액을 사용하여 위와 동일한 방법으로 추출하고 색소추출량을 조사하였다.

## 결과 및 고찰

### pH에 따른 분광학적 특성

꽃양배추색소의 pH에 따른 분광학적인 특성은 Fig. 1에 표시한 바와 같다. 꽃양배추 색소추출액은 pH 1에서 5까지의 산성영역에서는 최대흡광파장이 520~546 nm로서 pH의 증가에 따라 흡광도 값이 감소하였는데 이는 색소추출액의 적색도가 감소하기 때문이며, 중성 이후의 pH가 증가하면서 용액의 색깔이 청색으로 변색되면서 최대흡광파장이 장파장 쪽으로 이동하였다. 이와 같이 pH에 따른 변색과 pH가 증가하면서 최대흡광파장이 장파장 쪽으로 이동하는 현상을 bathochromic shift라고 하는데, 이러한 현상은 anthocyanin 색소의 특징으로 알려져 있으며<sup>(23)</sup> 자색고구마와 자색감자의 anthocyanin 색소에 대해서도 유사한 결과가 보고된 바 있다<sup>(12,15)</sup>.

### Citric acid 농도의 영향

꽃양배추색소 추출에 대한 citric acid 농도의 영향은 Fig. 2에 표시한 바와 같다. Citric acid가 첨가되지 않은 순수한 증류수만으로 추출한 경우는 최대흡광파장( $\lambda_{max}$ )이 544 nm이고 TOD가 약 0.3으로 가장 낮게 나타났다. 반면에 citric acid를 첨가한 경우는  $\lambda_{max}$ 가 526~532 nm로서 전형적인 anthocyanin의 흡광파장범위를 보였다<sup>(6)</sup>. 또한 추출용매의 citric acid의 농도가 높아질수록 색소추출액의 TOD값이 증가하였으나 citric acid의 농도가 0.8% 이상인 경우는 차이가 없었다. 따라서 꽃양배추색소의 효율적인 추출을 위해 추출용매에 첨

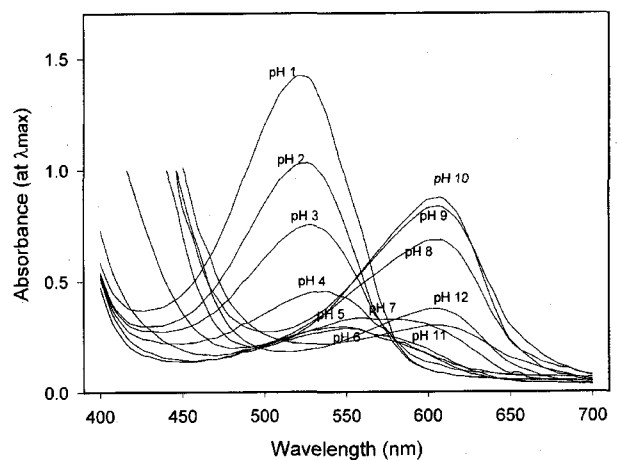


Fig. 1. Effect of pH on absorption spectra of the anthocyanin pigment from red flower cabbage

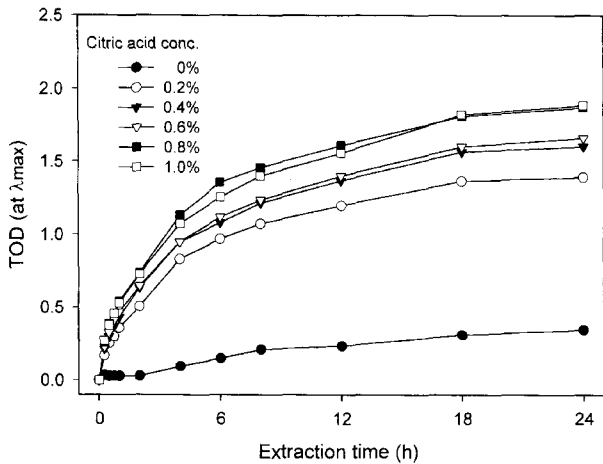


Fig. 2. Effect of citric acid concentration on the pigment extraction from red flower cabbage

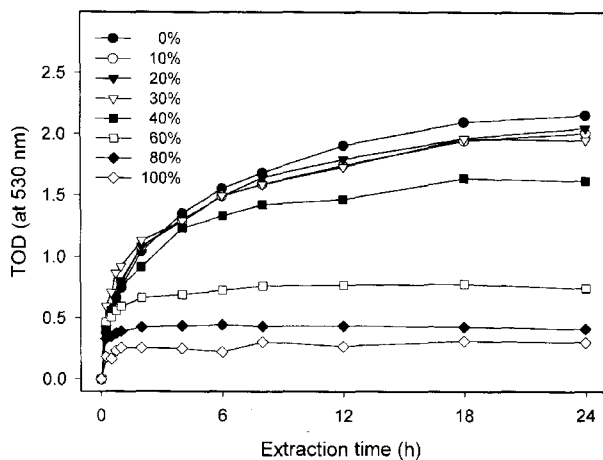


Fig. 3. Effect of ethanol concentration on the pigment extraction from red flower cabbage

가하는 citric acid의 농도를 0.8%로 하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 자색고구마로부터 anthocyanin색소를 추출할 경우에는 최적의 citric acid 첨가량이 1.0%라고 보고되어<sup>(24)</sup>, 색소원에 따라 citric acid의 첨가량이 달라짐을 알 수 있다.

**Ethanol 농도의 영향**

Anthocyanin 추출용 용매에 ethanol을 첨가함으로써 추출액의 색상이 밝아지고 투명도가 증가하며, 색소추출액의 농축을 보다 쉽게 해 줄 뿐만 아니라<sup>(25,26)</sup> 추출액의 보관성을 증진시키는 효과도 기대할 수 있다. 꽃양배추색소의 추출에 대한 ethanol농도의 영향을 조사하기 위하여 citric acid 농도를 0.8%로 하고 ethanol 농도를 달리한 용매를 사용하여 색소를 추출한 결과는 Fig. 3과 같다. 순수한 증류수만으로 추출한 색소액의 TOD가 약 2.1로 가장 높았으며 추출용매의 ethanol 함량이 높아질수록 TOD값이 감소하였다. Ethanol 함량이 10~30%까지는 증류수를 용매로 추출한 것과 큰 차이가 없었으나 ethanol함량이 40% 이상인 경우 색소추출이 급격히 감소했다. 자색고구마 anthocyanin색소의 추출시에도 용매의 ethanol 함량이 10~20%일 경우 추출율이 가장 높았으며 30%

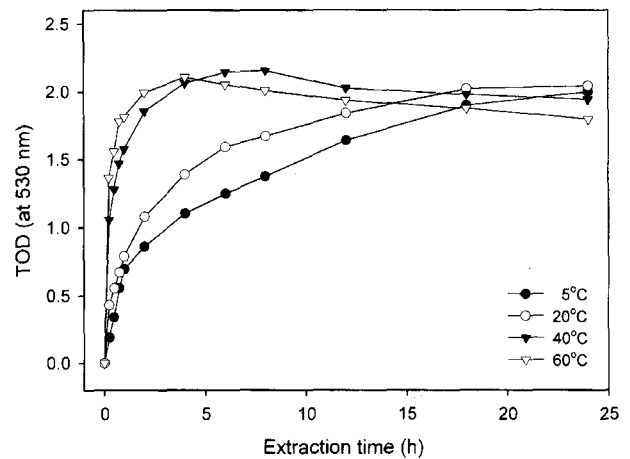


Fig. 4. Effect of temperature on the pigment extraction from red flower cabbage

이상인 경우 색소의 추출율이 급격히 감소하였음이 보고된 바 있다<sup>(12)</sup>. 이러한 결과로부터 꽃양배추 색소의 최적의 추출 용매로서 0.8% citric acid를 첨가한 10% ethanol용매가 적합 할 것으로 생각된다.

**추출온도의 영향**

꽃양배추 색소추출에 대한 추출온도의 영향을 조사하기 위하여 추출온도를 달리 하면서 0.8% citric acid를 함유한 10% ethanol용매를 사용하여 꽃양배추 색소를 24시간동안 추출하면서 경시적으로 TOD값을 측정하여 추출시간에 대한 색소 추출량을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 대체적으로 각 온도에서 추출시간이 경과하면서 색소의 추출량이 증가하였는데, 5°C 및 20°C의 저온에서는 추출시간이 증가하면서 색소의 추출량이 24시간 후까지 계속적으로 증가하였으나, 40°C와 60°C의 고온에서 추출한 경우는 초기에는 추출시간에 따라 색소추출량이 증가하다가 40°C에서는 추출시작 후 7.5시간, 60°C에서는 4시간 이후부터 TOD값이 감소하였다. 이는 고온에서 장시간 노출됨에 따라 색소가 일부 파괴되기 때문이다. Fig. 4의 결과는 추출온도가 증가함에 따라 추출속도가 증가하여 추출시간을 단축시킬 수 있음을 알 수 있다. 예를 들어 각 추출온도에서 최고값으로 나타난 TOD가 2.1에 이르는 시간을 기준으로 살펴보면 5°C에서는 24시간, 20°C에서는 8시간, 40°C에서는 4시간, 60°C에서는 2시간만에 최고치에 도달하였다. TOD값이 2.1에 도달하는 시간(t)과 추출 온도사이에는 일정한 관계가 있음을 발견하였는데, TOD값이 2.1에 도달하는 시간의 대수값(ln t)을 절대온도로 표시한 추출온도의 역수(1/T)사이에는  $\ln t = 4063.1/T - 11.6$  ( $r^2 = 0.98$ )의 관계가 있었다. 이러한 식을 이용하여 꽃양배추 색소의 추출 온도에 따라 최적의 추출시간을 결정하는데 사용할 수 있을 것이다.

**요 약**

새로운 천연식용색소원으로서 꽃양배추(*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)로부터 anthocyanin색소의 추출특성을 조사하였다. 추출된 색소는 pH 1~12의 범위에서 pH가 높아질수록

$\lambda_{\text{max}}$ 가 장파장 쪽으로 이동하는 bathochromic shift 현상을 보였으며 추출용매의 citric acid의 농도가 증가수록 추출속도가 빨라지고 TOD가 증가하였다. 꽃양배추 색소의 추출용매에 0.8~1.0% citric acid를 첨가하였을 때 최대 TOD값을 나타냈으며 추출용매인 증류수에 10-20% ethanol을 첨가하였을 때 색소의 추출효율이 높게 나타났다. 따라서 citric acid 0.8%를 함유한 10% ethanol 수용액이 꽃양배추 색소를 추출하기 위한 가장 적합한 용매로 결정하였다. 추출 온도가 높을수록 색소추출속도가 증가하였으나 고온에서 추출할 경우 추출시간이 길어지면 색소가 파괴되어 TOD값이 감소하였다. 추출 온도 5, 20, 40 및 60°C에서 TOD값이 2.1에 이르는 시간은 각각 24, 8, 4, 2시간으로 추출온도가 높을수록 추출속도가 증가하여 추출시간이 단축되었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 목포대학교 식품산업기술연구센터의 연구과제 중 "천연식용색소의 생산과 이용"에 관한 연구의 일부이며, 연구비를 지원해 준 과학재단과 센터에 깊이 감사드립니다.

## 문 헌

- Newsome, R.L. Food Colors. Food Technol. 40: 49-56 (1986)
- Francis, F.J. Food colorants: anthocyanins. Crit. Rev. Food Sci. & Nutr. 28: 273-314 (1989)
- Labell, F. Grapes provide brilliant red color. Food Processing 54: 88-89 (1993)
- Henry, B.S. Natural food colours. pp. 39-78. In: Natural Food Colorants, 2nd ed. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. (ed.). Houghton Blackie A&P, Great Britain (1996)
- Markakis, P. Anthocyanins as food additives, pp. 245-253. In: Anthocyanins as Food Colors. Markakis, P. (ed.). Academic Press, London (1982)
- Jackman, R.L. and Smith, J.L. Anthocyanins and Betalains. pp. 183-241. In: Natural Food Colorants, 2nd ed. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. (ed.). Houghton Blackie A&P, Great Britain (1996)
- Murai, K. and Wilkins, D. Natural red color derived from red cabbage. Food Technol. 44: 131 (1990)
- Shewfelt, R.L. and Ahmed, E.M. Anthocyanin extracted from red cabbage shows promise as coloring for dry beverage mixes. Food Development 11: 52-59 (1977)
- Tanchev, S.S. and Timberlake, C.F. The anthocyanins of red cabbage (*Brassica oleracea*). Phytochem. 8: 1825-1827 (1969)
- Shi, Z., Bassa, I.A., Gabriel, S.L. and Francis, F.J. Anthocyanin pigments of sweet potatoes-*Ipomoea batatas*. J. Food Sci. 57: 755-757 (1992)
- Odake, K., Terahara, N., Saito, N. and Honda, T. Chemical structures of two anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas*. Phytochem. 31: 2127-2130 (1992)
- Kim, S.J., Rhim, J.W., Lee, L.S. and Lee, J.S. Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 345-351 (1996)
- Lee, L.S., Rhim, J.W., Kim, S.J. and Chung, B.C. Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 352-359 (1996)
- 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)
- Rhim, J.W. and Kim, S.J. Characteristics and stability of anthocyanin pigment extracted from purple-fleshed potato. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 348-355 (1999)
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. Characterization of red radish anthocyanins. J. Food Sci. 61: 322-326 (1996)
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. Radish anthocyanin extract as a natural red colorant for maraschino cherries. J. Food Sci. 61: 688-694 (1996)
- Park, K.H. Studies on the anthocyanins in *Brassica juncea*. Part I. Identification of anthocyanins. J. Korean Agric. Chem. Soc. 22: 33-38 (1979)
- Joo, K.J. and Park, J.M. Studies on identification of the anthocyanins in raspberries. Korean J. Food Nutr. 12: 31-36 (1983)
- Yoon, J.M., Cho, M.H., Hahn, T.R., Paik, Y.S. and Yoon, H.H. Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 211-217 (1997)
- Cho, M.H., Paik, Y.S., Yoon, H.H. and Hahn, T.R. Thermal stability of the major color component, cyanidin-3-glucoside, from a Korean pigmented rice variety in aqueous solution. Agricul. Chem. Biotechnol. 39: 245-248 (1996)
- Lee, H.H., Lee, J.W. and Rhim, J.W. Characteristics of anthocyanins from various fruits & vegetables. Korean J. Postharvest Sci. Technol. 7: 285-290 (2000)
- 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)
- Lee, J.W., Lee, H.H., Rhim, J.W. and Jo, J.S. Determination of extraction condition for anthocyanins from purple-fleshed sweet potato. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 29: 790-795 (2000)
- Fuleki, T. and Francis, F.J. Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. J. Food Sci. 33: 72-77 (1968)
- Jackman, R.L., Yada, R.Y. and Tung, M.A. A review : Separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. J. Food Biochem. 11: 279-308 (1987)

(2000년 10월 4일 접수)