

오미자 색소 추출물의 가열 변색에 대한 속도론적 연구

조성빈 · 김현정 · 윤종일 · 전향숙*
한국식품개발연구원

Kinetic Study on the Color Deterioration of Crude Anthocyanin Extract from Schizandra Fruit (*Schizandra chinensis fructus*)

Sung-Bin Cho, Hyun-Jung Kim, Jong-Il Yoon and Hyang Sook Chun*
Korea Food Research Institute

The effects of temperature and pH on color deterioration of anthocyanin in Schizandra fruit (*Schizandra chinensis fructus*) were determined with temperature range of 80~100°C and pH range of 2.0~5.0. Browning index was used as an index of color deterioration of crude anthocyanin extract from Schizandra fruit. As pH of crude anthocyanin extract was increased, color deterioration was accelerated, showing pH-dependency of thermal stability of anthocyanin extract from Schizandra fruit. Anthocyanin degradation could be modeled as a second-order rate reaction, with rates of $3.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (pH 2.0)~ $4.1 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (pH 5.0) at 100°C. Temperature dependence of deterioration was described by the Arrhenius relationship. Activation energies for pH 2.0~5.0 ranged from 24.87~42.54 kJmol⁻¹.

Key words: anthocyanin, kinetics, *Schizandra chinensis fructus*, thermal color deterioration

서 론

오미자(*Schizandra chinensis fructus*)는 중추억제 작용, 혈압 강하 작용 및 알콜 해독 작용이 있는 것으로 알려져 있는 생약재로써 암예방 활성^(1,2), 노화 억제 활성⁽³⁾, 면역 조절 작용⁽⁴⁾ 및 항균활성⁽⁵⁾ 등 다양한 생리적 기능성이 보고되고 있으며 신맛, 단맛 등이 어우러진 독특한 풍미를 나타낼 뿐만 아니라 추출물은 선명한 붉은 색을 나타내는 특징이 있다. 최근 세계 음료 시장에서는 건강 기능성을 지닌 추출물을 이용한 음료가 차지하는 비중이 점차 커지는 추세이며 위와 같은 특징에 인하여 오미자는 상품성이 높은 원료로써 새롭게 주목받고 있다⁽⁶⁻⁸⁾.

오미자 추출물의 붉은 색은 anthocyanin에 기인하며 차, 술 등의 가공제품에 아름다운 천연의 붉은 색을 부여하나⁽⁹⁾ 오미자 추출물을 음료 등 가공 제품에 이용할 경우 가장 큰 문제점은 살균 등의 가열공정 뿐만 아니라 저장 시의 여러 환경 조건에 의해 초래되는 변색이나 퇴색 또는 색소의 파괴에 의한 품질 저하이다⁽¹⁰⁾. 따라서 anthocyanin 유래 오미

자 색소의 변색기구의 규명과 방지에 관한 연구는 오미자를 이용한 가공제품의 개발에 있어 매우 중요하다.

그러나 오미자와 관련된 연구로는 생리활성 소재로서의 평가가 대부분이며⁽¹⁻⁵⁾ 가공 인자에 관한 연구로는 볶음공정의 최적화⁽¹¹⁾ 등이 보고되었을 뿐 오미자 추출물을 이용한 가공에 있어서 가장 중요한 인자인 가열 변색에 대한 안정성에 관련된 체계적인 해석은 이루어지고 있지 않은 실정이다.

이에 본 연구에서는 새로운 가공 원료로써 주목받고 있는 오미자 추출물의 가열변색에 대한 현상을 해석하고자 오미자 색소의 조추출물(crude pigment extract from *Schizandra fructus*, 이하 CPES)을 이용하여 오미자 anthocyanin 색소의 가열 변색에 대한 속도론적 연구를 수행하였으며 아울러 주된 조절 인자인 pH에 의한 영향을 검토하였다.

재료 및 방법

오미자 색소 추출물의 제조

오미자 색소의 가열 변색에 대한 안정성을 연구하기 위하여 오미자 색소의 조추출물(CPES)을 제조하였다. 즉 오미자는 북한산 반 건조 제품을 이용하였으며, 5배의 증류수를 이용하여 8°C에서 18시간 추출한 후 여과지(Whatman No. 4)를 이용하여 감압 여과하고 CPES의 농도를 3.6% brix로 조절하여 CPES를 제조하였으며 -70°C에서 냉동보관하며 사용하였다. CPES의 anthocyanin 함량을 수정된 Fuleki와 Francis

*Corresponding author : Hyang Sook Chun, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Kyonggi-do 463-746, Korea
Tel: 82-31-780-9273
Fax: 82-31-780-9234
E-mail: hschun@kfri.re.kr

의 방법⁽¹²⁾을 이용하여 분석한 결과 추출물 중 anthocyanin 함량은 2.0 mg%였다. 한편, HPLC를 이용하여 구성 anthocyanin을 분석한 결과 cyanidin-3-glucoside가 전체 anthocyanin의 91%를 차지하는 것으로 나타났다.

열안정성

오미자 anthocyanin 색소의 열안정성을 조사하기 위하여 CPES를 round flask에 50 mL씩 넣고 환류냉각관을 연결한 다음 oil bath(471, Buchi, Switzerland)와 탐침형 디지털 온도계(PM20700, Thermolyne, Japan)를 이용하여 가열된 용액의 실제 온도가 80, 90 및 100°C가 되도록 조절하였다. 각 용액을 주어진 온도에서 0~180분간 가열한 후 즉시 ice bath에서 냉각하여 변색 반응을 종료시켰다. 가열처리 된 CPES의 pH는 pH meter(420, Orion Research Inc., USA)를 이용하여 측정하였으며 오미자 anthocyanin 색소의 가열 변색에 대한 안정성 지표로는 browning index(BI)를 사용하였다⁽¹³⁾. 즉 분광광도계(8453, Hewlett Packard, USA)를 이용하여 오미자 anthocyanin 색소와 갈색 색소가 각각 최대 흡광도를 나타내는 525 nm와 420 nm에서의 흡광도 비로부터 다음과 같이 BI를 계산하여 오미자 anthocyanin 색소의 열안정성을 평가하였다.

$$BI = A_{525}/A_{420}$$

A_{525} : Absorbance at 525 nm

A_{420} : Absorbance at 420 nm

또한 오미자 anthocyanin 색소의 가열 변색에 대한 pH의 영향을 연구하고자 acetic acid buffer를 이용하여 CPES의 pH를 2.0~5.0으로 조절한 후 oil bath(471, Buchi, Switzerland)에서 80, 90, 100°C로 일정 시간 동안 가열한 후 BI를 측정하여 pH별 열안정성을 조사하였다.

반응속도 상수와 활성화 에너지의 결정

가열에 의한 오미자 anthocyanin 색소의 변색에 있어서 반응속도는 $-dA/dt = k(A)^n$ (n = order of reaction, A = BI)으로 표시할 수 있으며 반응차수(n)에 따라 $\ln A = -kt + \text{constant}$ ($n = 1$) 또는 $1/A = kt + \text{constant}$ ($n = 2$)로 나타낼 수 있다. BI를 지표로 하여 80, 90, 100°C의 온도에서 가열에 의한 변색을 측정하여 위의 식으로부터 반응속도상수(k) 및 반응차수를 결정하였다.

반응속도에 대한 온도의 영향을 분석하고자 다음의 Arrhenius 식을 이용하였으며 반응의 온도 의존성을 나타내는 활성화 에너지(E_a)는 직선 회귀 분석에 의해 얻어지는 Arrhenius plot의 기울기로부터 계산하였다.

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

k : rate constant

k_0 : pre-exponential factor

E_a : activation energy (J/mol)

R : universal gas constant (8.314 J/mol K)

T : absolute temperature (K)

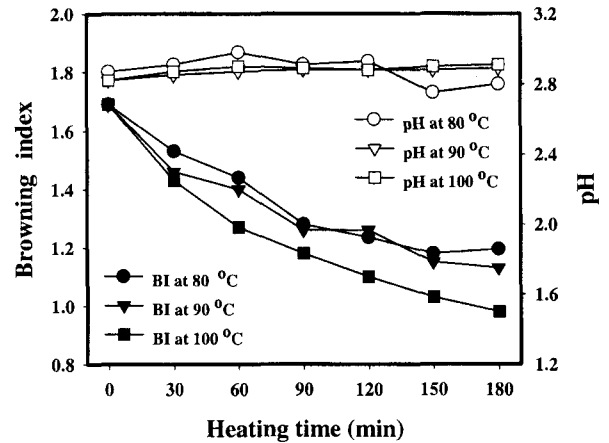


Fig. 1. Changes of color and pH of crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* during heating.

Crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* was heated at 80, 90, 100°C for 0~180 min. Color changes of crude pigment extract were expressed as browning index.

결과 및 고찰

가열에 의한 변색

본 연구에서 anthocyanin의 가열 변색에 대한 지표로 사용한 BI는 CPES의 최대흡수파장인 525 nm 부근에서의 흡광도와 갈색 색소의 최대흡수파장인 420 nm에서의 흡광도의 비(ratio)이다. Anthocyanin 색소를 함유한 식품은 가열에 의하여 anthocyanin이 파괴되면서 붉은 색이 퇴색되어 500~535 nm 부근에서 흡광도가 감소하며 계속 가열할 경우 독립적인 반응에 의해 갈색 색소가 생성되어 420 nm 부근에서 흡광도가 증가되므로 BI가 anthocyanin 색소의 가열변색에 대한 지표로 사용될 수 있는 것으로 보고되고 있다⁽¹⁴⁾.

CPES를 80, 90, 100°C에서 0~180분 동안 가열한 후 BI를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 가열시간이 증가함에 따라 BI는 감소하여 anthocyanin 색소가 파괴되고 갈색 색소가 생성되었음을 시사하고 있다. 가열온도가 증가할 경우에도 BI가 감소하여 오미자 anthocyanin 색소의 변색은 가열 온도 및 시간에 비례함을 나타내고 있다.

한편 가열 공정 중 야채의 pH가 일부 변화하는 것으로 보고되고 있는데, Stoneham 등⁽¹⁵⁾은 초기 pH조건이 7.4일 때 완두콩을 80°C에서 250분간 가열할 경우 pH 6.7로 낮아지며 이러한 pH변화는 야채의 종류, 초기 pH 및 시간-온도 등 가열 패턴에 따라 달라지는 것으로 보고하고 있다. Anthocyanin의 색은 pH에 따라 변화하는 것으로 알려져 있으므로 가열에 의한 CPES의 pH 변화를 조사하였다. 그 결과 Fig. 1에 나타난 바와 같이 모든 가열 조건에서 pH의 변화는 ± 0.2 이하로 나타나 가열 중 anthocyanin 색소의 변색에 있어서 pH에 의한 영향은 배제할 수 있음을 확인할 수 있었다.

pH에 의한 열안정성 변화

Anthocyanin 색소는 pH에 따라 적색 혹은 노란색의 flavy-

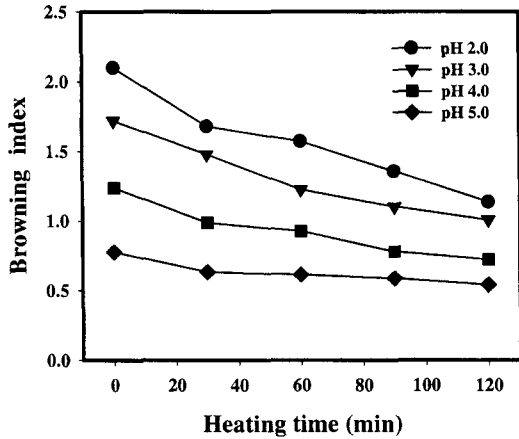


Fig. 2. Effect of pH on color change of crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* during heating. Crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* was heated at 90°C for 0~120 min. Color changes of crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* was examined as browning index.

lium cation과 적색 혹은 청색의 quinoidal base, 그리고 무색의 carbinol pseudobase와 chalcone으로 존재하기 때문에 pH는 온도와 함께 anthocyanin의 안정성에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 알려져 있다^(14,16). 이에 CPES의 가열 안정성에 미치는 pH의 영향을 조사하고자 CPES의 pH를 2.0, 3.0, 4.0, 5.0으로 조절한 후 각각 80, 90, 100°C에서 0~120분 동안 가열하면서 BI를 측정하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 BI는 pH가 높을수록 급격하게 감소하였고, pH가 낮을수록 감소폭이 낮아 pH가 낮은 구간에서 오미자 anthocyanin 색소의 가열 안정성이 더 높음을 보여주고 있다. 이는 pH가 증가함에 따라 오미자의 anthocyanin 색소가 서로 다른 anthocyanin 구조와 평형을 이루기 때문인데, 일반적으로 pH 2.6 근처에서는 적색을 나타내는 flavylium cation과 무색의 carbinol pseudobase와 평형을 이루고 점차 pH가 높아져 4.5 근처에서 청색의 quinoidal anhydrobase와의 평형으로 보라색을 나타내고 pH 5.0에서는 quinoidal base가 우세하여 청색으로 나타나는 것으로 보고되는 등⁽¹⁷⁾ 오미자 anthocyanin 색소의 붉은 색이 낮은 pH에서 안정한 특성이 가열 변색에 대한 안정성에도 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

가열 변색의 속도론

오미자 anthocyanin 색소의 가열에 대한 변색 지표로 사용한 BI와 가열시간과의 관계를 분석한 결과 BI의 역수와 가열시간이 직선 관계를 나타내어 2차 반응식인 $1/A = kt + 1/A_0$ ($A = BI$, $A_0 = BI$ at zero time)을 따르고 있음을 확인 할 수 있었다(Fig. 3). Fig. 3에 나타난 직선회귀식의 기울기 값으로부터 오미자 anthocyanin의 가열 변색에 대한 반응속도 상수(k)를 결정하여 Table 1에 나타내었다. pH가 증가할수록 오미자 anthocyanin 색소의 가열에 대한 변색 반응은 빠르게 일어나 90°C에서 pH 2.0일 경우 k값은 2.5×10^{-3} 였으나 pH 5.0에서는 1.2배 증가한 3.1×10^{-3} 이었고, 100°C에서는 pH 2.0일 때 k값은 3.2×10^{-3} 이었으나 pH 5.0에서는 4.1×10^{-3} 으로 1.3배 증가하였다. 이와 같이 동일한 온도조건에서는 pH가

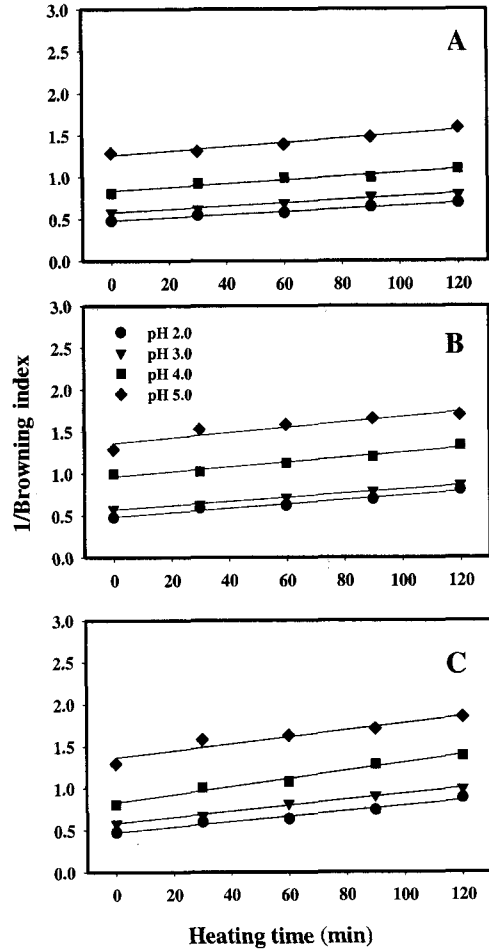


Fig. 3. Second-order plot of color change of crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* at various temperature and pH conditions. Color changes of crude pigment extract from *Schizandra chinensis fructus* was examined as browning index. (A) 80°C, (B) 90°C, (C) 100°C.

높을수록 반응속도상수(k) 값이 증가하여 오미자 anthocyanin의 변색이 pH에 의해 영향을 받으며 pH가 높을수록 가열에 의한 변색에 더욱 민감함을 나타내고 있다. 또한 같은 pH에서는 온도가 증가할수록 반응속도상수(k)값도 커져 pH 2.0에서는 온도가 10°C 증가할 때마다 반응 속도가 약 1.3배씩 증가하였고 pH가 높아짐에 따라 반응 속도의 증가폭도 커지는 것으로 나타났다.

일반적으로 anthocyanin 색소의 변색은 1차 반응을 따르는 것으로 보고되고 있는데, Garzon과 Wrolstad⁽¹⁸⁾는 pelargonidin-based anthocyanins을 이용한 모델 시스템에서 anthocyanin의 분해는 1차 반응을 따르는 것으로 보고하고 있고, Romero와 Bakker⁽¹⁹⁾는 와인의 anthocyanin은 1차 반응에 의해 소실되는 것으로 보고하고 있다. 한편 Lee와 Rhim⁽¹⁴⁾은 변색의 지표로 anthocyanin의 직접적인 감소량 대신 BI를 사용하였을 때는 2차 반응을 따랐으며 BI대신 이의 역수를 지표로 하여 분석하였을 때는 0차 반응을 따른다고 보고하는 등 가열 변색에 있어서 사용하는 지표인자에 따라 반응 차수와 기타 kinetic 상수 값은 변화하는 것으로 보고되고 있다. 이와

Table 1. Second-order rate constants of browning index of crude pigment extract from Schizandra fruit at various temperature and pH conditions

Temp. (°C)	pH	k (h ⁻¹)	R ²
80	2	1.8 × 10 ⁻³	0.99
	3	1.9 × 10 ⁻³	0.98
	4	2.2 × 10 ⁻³	0.93
	5	2.6 × 10 ⁻³	0.96
90	2	2.5 × 10 ⁻³	0.97
	3	2.4 × 10 ⁻³	0.99
	4	2.8 × 10 ⁻³	0.97
	5	3.1 × 10 ⁻³	0.87
100	2	3.2 × 10 ⁻³	0.97
	3	3.5 × 10 ⁻³	0.99
	4	4.8 × 10 ⁻³	0.98
	5	4.1 × 10 ⁻³	0.91

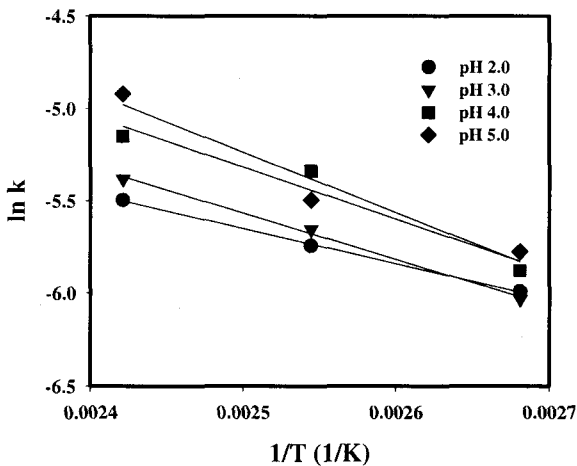


Fig. 4. Arrhenius plot for color changes of crude pigment extract from Schizandra chinensis fructus.

같이 anthocyanin의 변색 지표 인자와 사용한 색소의 원료 등 조건에 따라 반응 차수는 영향을 받는 것으로 생각되며 본 연구에서 사용한 BI는 anthocyanin 색소의 파괴와 갈색 색소의 생성을 모두 반영하는 특성 때문에 2차 반응을 따르는 것으로 사료된다.

온도 의존성

오미자 anthocyanin 색소의 pH별 가열변색반응에 대한 반응속도상수(k)의 온도의존성을 Arrhenius식을 이용하여 조사하였다(Fig. 4). 직선회귀식으로부터 오미자 anthocyanin 색소의 가열 변색 반응에 대한 Arrhenius kinetic parameter를 결정하여 Table 2에 나타내었다. 오미자 anthocyanin 색소의 활성화 에너지(Ea) 값은 24.87~42.54 kJ/mol로서 포도 anthocyanin의 활성화 에너지(Ea)인 55.9 또는 60.2 kJ/mol과 sour cherry의 68.5~80.1 kJ/mol, 직꽃양배추의 59.7~82.9 kJ/mol보다는 낮은 값을 나타내었다. 이러한 연구결과들은 대부분 중성 pH에서 얻어진 것으로 산성 조건에서 진행된 본 연구와

Table 2. Arrhenius kinetic parameters for the color changes of crude pigment extract from Schizandra fruit

pH	Ea ¹⁾ (kJ/mol)	k ₀ ²⁾ (h ⁻¹)	R ²
2	31.53	4.43	1.00
3	33.36	5.07	1.00
4	42.54	8.32	0.95
5	24.87	2.50	0.98

¹⁾Activation energy, ²⁾Pre-exponential factor.

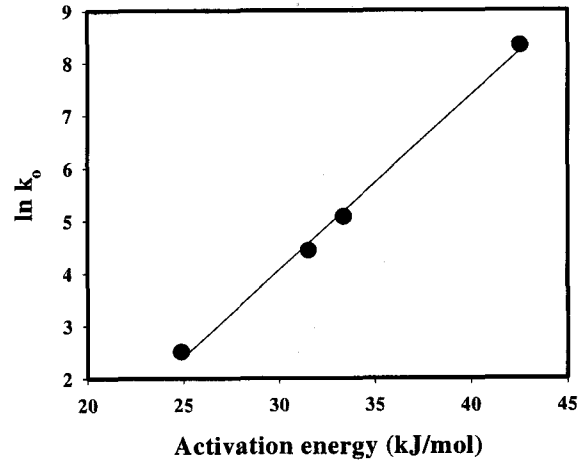


Fig. 5. Kinetic compensation of color changes of crude pigment extract from Schizandra chinensis fructus.

는 실험조건이 상이한데서 기인된 것으로 판단된다. 또한 다른 연구에서 pH가 증가할수록 활성화 에너지(Ea)값이 증가한 것과는 달리 본 연구에서 활성화 에너지(Ea)가 pH 5.0에서 24.87 kJ/mol로 낮아진 것은 pH 5.0구간에서 quinoidal base가 우세해지기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과들을 종합해볼 때 활성화 에너지(Ea)값의 차이는 anthocyanin 색소의 원료나 pH 등 실험 조건에 따라 차이가 나타나는 것으로 보인다⁽²⁰⁾.

Arrhenius plot에서 각 pH 조건별 온도와 반응속도상수(k) 간의 직선 회귀식은 평행하지 않아 반응속도상수가 pH의 영향을 받음을 시사하고 있었으며 pH가 증가함에 따라 활성화 에너지(Ea)값은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 여러 pH 조건에서 진행된 가열 변색으로부터 얻어진 kinetic parameter 사이에는 직선적인 관계가 있었다. 즉 각각의 지수앞인자(k₀)와 활성화에너지(Ea) 간에 정비례관계가 있었다. 이를 kinetic compensation이라고 하며⁽²¹⁾ 이러한 결과는 pH 조건이 달라질 경우에도 가열에 의한 CPES의 변색 기작은 동일함을 시사하고 있다.

본 연구에서 얻어진 반응속도상수(k)와 활성화 에너지(Ea) 및 지수앞인자(k₀)등 kinetic parameter들은 여러 가열 온도와 pH 조건에서 오미자 anthocyanin 색소의 변색 기작을 설명하는 것으로 이러한 자료로부터 오미자의 가공 시 특유의 붉은 색을 유지하기 위한 적정한 가공 조건에 대한 기초 정보를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

요 약

건강기능성 식품소재로서 각광을 받고 있는 오미자의 특징적인 붉은 색소인 anthocyanin의 가열 변색에 대한 안정성을 연구하고자 오미자 조추출물(crude pigment extracts from *Schizandra fructus*)을 색소원으로 하여 가열 변색에 대한 지표로서 browning index(BI)를 이용하여 80~100°C에서 kinetic parameter를 조사하였다. 그 결과 pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 범위에서 pH가 높을수록 가열 변색 인자인 BI값이 감소하여 높은 pH에서 가열에 의한 변색이 활발하게 이루어졌음을 시사하였다. 지표인자인 BI와 가열시간의 관계를 분석한 결과 가열변색 반응은 2차 반응을 따랐으며 qinoidal base가 우세해지는 pH 5.0 구간을 제외하고는 pH가 높아짐에 따라 반응 속도상수(k)는 증가하여 높은 pH에서 가열 변색이 빠르게 이루어지고 있음을 나타내었다. Arrhenius식에 의해 계산된 오미자 anthocyanin 색소의 활성화 에너지(Ea)는 24.87~42.54 kJ/mol이었으며, pH가 높아짐에 따라 활성화 에너지(Ea)값이 증가하여 온도 의존성이 커지는 것을 알 수 있었다. 또한 각 pH조건에서의 지수앞인자(k₀)와 활성화 에너지(Ea)가 직선 상관관계를 보여 시험한 pH 범위에서 오미자 anthocyanin 색소의 가열 변색 기작은 모두 같은 것으로 나타났다.

문 헌

- Nomura, M., Nakachiyama, M., Hida, T., Ohtaki, Y., Sudo, K., Aizawa, T., Aburada, M. and Miyamoto, K. I. Gomisin A, a lignan component of Schizandra fruits, inhibits development of preneoplastic lesions in rat liver by 3'-methyl-1,4-dimethylaminoazobenzene. *Cancer Lett.* 76: 11-18 (1994)
- Ohtaki, Y., Hida, T., Hiramatsu, K., Kanitani, M., Ohshima, T., Nomura, M., Wakita, H., Aburada, M. and Miyamoto, K.I. Deoxycholic acid as an endogenous risk factor for hepatocarcinogenesis and effects of gomisin A, a lignan component of Schizandra fruits. *Anticancer Res.* 16: 751-755 (1996)
- Nishiyama, N., Chu, P.J. and Saito, H. A herbal prescription, S-113m, consisting of biota, ginseng and schizandra, improves learning performance in senescence accelerated mouse. *Biol. Pharm. Bull.* 19: 388-393 (1996)
- Long, Z.Z. and Xie, S.S. Experimental study on the enhancement of the immunosuppressive effect of cortisone by wurechun, an extract of *Schizandra chinensis* BAILL. I. Isolation and structure determination of five new lignans gomisin A, B, C, F and G and the absolute structure of schizandrin. *Chem. Pharmacol. Bull.* 27: 1383-1394 (1979)
- Li, X.J., Zhao, B.L., Liu, G.T. and Xin, W.J. Scavenging effects on active oxygen radicals by schizandrins with different structures and configurations. *Free Radical Bio. Med.* 9: 99-104 (1990)
- Haglund, C. and Tengblad, J. Effects of caffeine containing energy drinks. *Scand. J. Nutr.* 43: 169-175 (1994)
- Tompsett, T. Herbal attraction. *Soft Drinks Int.* 23: 27 (1999)
- Farr, S. 2001 a soft drinks odyssey. *Food Manufacture* 69: 29-30 (1994)
- Lee, J.S. and Lee, S.W. Effect of water extract in fruit of Omija (*Schizandra chinensis* Bailon) on alcohol metabolism. *Korean J. Dietary Culture* 5: 259-262 (1990)
- Spayd, S.E. and Morris, J.R. Influence of immature fruits on strawberry jam quality and storage stability. *J. Food Sci.* 46: 414-418 (1981)
- Mok, C.K., Song, K.T., Lee, S.K., Na, Y.J., Park, J.H., Kwon, Y.A. and Lee, S.J. Optimization of roasting process as pre-treatment for extraction of Omija (*Schizandra chinensis* Bailon). *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 333-337 (2001)
- 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)
- 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: 776-777 (1989)
- Lee, L.S. and Rhim, J.W. Thermal kinetics of color changes of purple sweet potato anthocyanin pigment. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 497-501 (1997)
- Stoneham, T.R. and Tong, C.H. Degradation kinetics of chlorophyll in peas as a function of pH. *J. Food Sci.* 65: 1296-1302 (2000)
- Mazza, G. and Bruillard, R. Color stability and structural transformations of cyanidin-3,5-diglucoside and four 3-deoxyanthocyanins in aqueous solutions. *J. Agric. Food Chem.* 35: 422-426 (1987)
- Markakis, P. Anthocyanins and their stability in foods. *Crit. Rev. Food Technol.* 4: 437-456 (1974)
- Garzon, G.A. and Wrolstad, R.E. The stability of pelargonidin-based anthocyanins at varying water activity. *Food Chem.* 75: 185-196 (2001)
- Romero, C. and Bakker, J. Anthocyanin and colour evolution during maturation of four port wines: effect of pyruvic acid addition. *J. Sci. Food Agric.* 81: 252-260 (2001)
- Rhim, J.W. Kinetics of thermal degradation of anthocyanin pigment solutions driven from red flower cabbage. *Food Sci. Biotechnol.* 11: 361-364 (2002)
- Labuza, T.P. Enthalpy/entropy compensation in food reactions. *Food Technol.* 34: 67-77 (1980)

(2002년 10월 17일 접수; 2003년 2월 3일 채택)