

## 자색고구마 품종별 안토시아닌 색소의 분해에 대한 속도론적 연구

박정섭 · 배재오\* · 정봉우\*\* · 정문웅\*\*\* · †최동성\*\*\*\*

전라북도 농식품사관학교, \*전북대학교 대학원 식품공학과,

\*\*전북대학교 대학원 생물공정공학과, \*\*\*우석대학교 외식산업조리학과, \*\*\*\*우석대학교 식품생명공학과

### Degradation Kinetics of Anthocyanin Pigment Solutions from Purple-fleshed Sweet Potato Cultivars

Jeong-Seob Park, Jae-O Bae\*, Bong-Woo Chung\*\*, Mun Yhung Jung\*\*\* and †Dong-Seong Choi\*\*\*\*

*Jeonbuk Agriculture & Food Academy, Jeonbuk Provincial Government, Jeonju 576-911, Korea*

*\*Dept. of Food Science & Technology, Graduate School, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

*\*\*Dept. of Bioprocess Engineering, Graduate School, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

*\*\*\*Dept. of Food Science and Culinary Arts, Woosuk University, Wanju 565-701, Korea*

*\*\*\*\*Dept. of Food and Biotechnology, Woosuk University, Wanju 565-701, Korea*

#### Abstract

The effects of pH and temperature on degradation of anthocyanin in purple-fleshed sweet potato cultivars(Mokpo No.62, Borami, Jami, Sinjami and Ayamurasaki) were determined at pH ranges of 1 to 5 and temperature ranges of 20 to 80°C. The anthocyanin contents of five sweet potato varieties were 3.9, 3.8, 4.7, 4.1, 4.2 mg/g of dried sweet potato, respectively. Degradations of anthocyanins at different pHs and temperatures followed the first-order reaction. Our results clearly showed that the anthocyanin stability of purple-fleshed sweet potato was dependent on the source of the sweet potato cultivars. Anthocyanin obtained from Borami showed the highest stability. The half-life of antocyanin degradation of purple sweet potato cultivars(Mokpo No.62, Borami, Jami, Sinjami and Ayamurasaki) at pH 3 were 22.2, 28.3, 26.3, 23.4, 22.7 days at 60°C, respectively. A significant decrease in anthocyanin stability was observed at temperatures above 40°C. Activation energies of purple-fleshed sweet potato cultivars at different temperatures were 54.67, 60.93, 71.73, 59.35, 62.28 kJ/mol, respectively.

Key words: purple sweet potato, anthocyanin, degradation, stability, activation energy

#### 서론

최근 소비자들의 합성색소에 대한 인식의 변화와 사용규제의 강화에 따른 새로운 천연 식용색소의 개발에 많은 연구가 진행되었다(Newsome RL 1986; Hendry BS 1992; Francis FJ 1989; Mazza & Miniati 1993). 특히 식품에 이용되는 천연색소는 합성색소에 비해 발색 및 안정성, 가격경쟁력 등에서 뒤떨어져 이용률이 낮았으나, 최근 천연색소의 안정성을 위한 다양한 연구(Rhim JW 2002; Janna 등 2007)와 기능성(Suda 등 2008; Wu 등 2008), 약리작용 등(Kong 등 2003; Suda 등 1999)

이 보고됨에 따라 소비자의 인식이 변화되고 있어 천연색소의 이용은 계속해서 확대되고 있다. 대표적 천연색소로 betanin, cochineal, carotenoid, 갈색의 캐러멜 및 카카오 색소, 치자나무 색소, 파프리카 색소, 자색고구마 색소 등이 주로 이용(Askar A 1993; Giusti & Ronald 2003)되고 있다. 다양한 천연색소 중 안토시아닌은 자연계에서 가장 많이 존재하는 색소(Hendry BS 1992)로 청색, 자색, 녹색을 나타내며, 조리, 가공 및 저장 조건에서의 불안정성(Reyes 등 2007; Markakis P 1982)때문에 색소로의 이용에 많은 문제를 안고 있다. 이러한 안토시아닌의 색의 불안정성은 구조적으로 전자가 1개 부족한 oxonium

† Corresponding author: Dong-Seong Choi, Dept. of Food and Biotechnology, Woosuk University, Wanju 565-701, Korea. Tel: +82-63-290-1430, Fax: +82-63-290-1429, E-mail: dschoi@woosuk.ac.kr

화합물로 불안정한 형태(Francis FJ 1989; Jackman 등 1987)이며, pH, 온도, 유기산, 아스코르브산, 당류, 금속 이온과 copigment 등에 의해 영향(Francis FJ 1989; Reyes & Cisneros-Zevallos 2007; Jackman 등 1987; Markakis P 1974; Mazza & Brouillard 1987)을 받는다. 또한 과일이나 그 추출액 중에는 polyphenol oxidase와 peroxidase가 증가하는데, 이는 안토시아닌의 분해와 조직의 browning을 가속화 시키며(Michal OS 2009), 장내에서는 미생물의  $\alpha$ -D-galactosidase와  $\beta$ -D-glucosidase에 의해서도 안토시아닌이 쉽게 분해(Keppler 등 2005)되는 것으로 보아 안토시아닌으로부터 glucose가 분해될 경우 쉽게 분해되는 것으로 판단된다. 그러나 최근 다양한 연구를 통하여 불안정한 안토시아닌 색소의 안정성 향상을 위한 방안으로 pH를 낮추거나(Hendry BS 1992), 금속염을 첨가하는 방법(Timberlake & Bridle 1982), 단백질, 탄닌, 플라보노이드, 알칼로이드 등을 첨가하는 copigmentation에 의한 방법(Markakis P 1974; Mazza & Brouillard 1987) 등의 연구가 보고되었다.

한편, 자색고구마는 안토시아닌 함유량과 생산성에 있어서 식품의 색소(Yoshimoto M 2001)로서 뿐만 아니라 항산화활성과 같은 생리활성(Suda 등 1999; Steed & Truong 2008) 측면에서도 뛰어난 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 우리나라에서는 자미, 신자미, 보라미 등 10품종 이상의 자색고구마가 재배되고 있으며, 이는 품종에 따라 색, 기능성, 안정성 등에서 많은 차이를 나타낸다. 이러한 자색고구마는 품종에 따라 안토시아닌 색소의 함량 및 종류뿐만 아니라, pH, 온도 등에 대한 안정성과 생리활성에 큰 차이를 나타내고 있다. 특히 자색고구마를 이용한 발효음료, 주스, 와인 등의 개발을 위해서는 이러한 다양한 기초연구가 필요하다. 그러나 계속해서 자색고구마 품종이 개발되고 있음에도 불구하고, 품종간의 색도, pH, 온도, 안토시아닌 함량 등에 관한 비교 자료가 부족하여, 자색고구마의 산업적 이용에 문제점을 야기하고 있다. 따라서 본 연구에서는 자색고구마의 천연 식용색소로서의 이용률을 증대시키기 위해 국내에서 주로 재배되고 있는 목포 62호, 보라미, 자미, 신자미와 일본의 대표적 자색고구마 품종인 아야무라사키에 대한 안토시아닌 함량, 온도와 pH에 대한 분해 속도론적 연구를 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료 및 시약

목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라사키 등 5종류의 자색고구마는 익산시농업기술센터와 전북농업기술원으로부터 분양받아 실험용 재료로 사용하였다. 색도는 0.05 g/100 ml의 농도로 각 완충용액에 녹인 후 액체시료용 cell에 10 ml를 취하여 색차계(Color meter, 600-UV, Yasuda Seiki Co., Japan)를

사용하여 명도(lightness, L\*), 적색도(redness, a\*), 황색도(yellowness, b\*)값으로 나타내었다. 이때 사용된 표준백판 값은 L\*=101.73, a\*=0.12, b\*=0.11이었다. 그리고 Clark-Lubs 완충용액을 제조하기 위한 KCl 및 HCl은 동성과학(주)(Dadjeon, Korea)의 1급 시약을, MacIvaine 완충용액을 제조하기 위한 citric acid와 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다.

### 2. 시료의 제조

자색고구마는 상처를 입거나 썩은 고구마를 선별·수세하여 겉표면의 흙을 완전히 제거한 후 0.5 cm×0.5 cm로 절단하였다. 절단한 고구마는 -70°C에 급속 냉동(Deep Freezer, 382AT, Sanyo, Japan) 보관하였고, 이를 동결건조(Freezing dryer, FD 5505, Ilshin, Korea)를 한 후 80 mesh 크기로 분쇄하여 추출용 시료로 사용하였다. 자색고구마 분말 10 g을 메탄올 30 ml로 3반복 초음파 추출한 다음 No.2 여과지로 여과하고, 이를 40°C에서 감압농축(Rotary Vacuum Evaporator, N-1000S, Eyela, Japan)하여 메탄올을 제거한 후 실험용 시료로 사용하였다.

### 3. 안토시아닌 함량 측정

자색고구마의 안토시아닌 함량의 측정은 Giusti & Ronald (2003)의 방법을 일부 변형하여 측정하였다. 즉, 0.2 M KCl 용액을 0.2 M HCl 용액으로 pH 1.0 맞춘 A용액과 0.2 M potassium phosphate를 0.1 M citric acid를 첨가하여 pH 4.5로 맞춘 B용액을 제조한다. 자색고구마 추출액 50  $\mu$ l에 A 용액 950  $\mu$ l, B 용액 950  $\mu$ l를 혼합한 다음 광도계(Spectrophotometer, UV-1601, Shimadzu, Japan)로 520 nm와 700 nm에서 OD를 측정 후 안토시아닌 함량을 계산하였다.

안토시아닌 함량(mg/g) =  $A \times 449.2 \times DF \times 15 \times 5 \div (26900 \times 1)$

A : (OD 520 nm - OD 700 nm) of pH 1.0

- (OD 520 nm - OD 700 nm) of pH 4.5

449.2 : cyanidin-3-glucoside의 1 mol 당 분자량(g)

DF : 희석배수(20)

15 : 추출액 총 부피

5 : 시료 1 g 당 안토시아닌 함량으로 환산하기 위해 15 ml 추출액의 시료 중량인 0.2 g으로 나눈 값

### 4. pH에 대한 자색고구마 안토시아닌 색소 안정성

pH에 대한 자색고구마 안토시아닌 색소 안정성은 Rhim & Lee(2002)의 방법을 일부 변형하여 측정하였다. 즉, 목포 62호, 아야무라사키, 보라미, 자미, 신자미 등의 안토시아닌 색소의 온도에 대한 안정성을 관찰하기 위하여 pH를 1, 2, 3, 4, 5로 조절된 완충용액을 제조하였다. pH 1, 2는 Clark-Lubs 완충용액(0.2 M KCl+0.2 M HCl)을 이용하였으며, pH 3, 4, 5는 MacIvaine 완충용액(0.1 M citric acid+0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)을 이용

하여 제조하였다. 각각의 pH 완충용액 100 ml에 자색고구마 메탄을 추출물을 0.05 g을 용해시켜 자색고구마 안토시아닌 용액을 제조하였고, 이를 60°C에 저장 보관하면서 시간에 따른 색도변화를 측정하였다. 색도 변화는 색차계(Color meter, 600-UV, Yasuda Seiki Co., Japan)로 적색도(a, redness) 값을 3회 반복 측정하여 그 평균값을 나타내었다. 이때 표준판(standard plate)의 색도는  $L=100.02$ ,  $a=-0.01$ ,  $b=+0.03$ 이었다.

### 5. 온도에 대한 자색고구마 안토시아닌 색소 안정성

자색고구마 품종별 온도에 대한 안토시아닌 색소 안정성은 Rhim & Lee(2002)의 방법을 일부 변형하여 측정하였다. 자색고구마의 품종별 메탄을 추출물 0.05 g을 MacIlvaine 완충용액(0.1 M citric acid+0.2 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 3) 100 ml에 용해시켰다. 용해시킨 자색고구마 안토시아닌 용액을 20, 40, 60, 80°C에 저장 보관하면서 색차계를 이용해 시간에 따른 a 값의 변화를 3반복 측정하였다.

### 6. 반응속도 상수와 활성화 에너지의 결정

자색고구마 품종별 pH 및 반응온도에 따른 반응속도 상수와 활성화 에너지( $E_a$ )는 상기한 4, 5항의 redness(a) 값의 변화를 직선에 대한 직선회귀식의 기울기 값으로부터 결정하였다. 또한 분해반응 속도상수(k)를 이용해 반감기( $t_{1/2} = -\ln 0.5 \times k^{-1}$ ) 관계식을 이용하여 계산하였다(Garzon & Wrolstad 2002). 그리고 온도에 대한 분해반응속도를 분석하고자 Arrhenius식 [ $k=k_0 \times e^{-E_a/RT}$ , 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)]을 이용하였으며, 반응의 온도 의존성을 나타내는 활성화 에너지는 직선 회귀분석에 의해 얻어지는 Arrhenius plot의 기울기로부터 계산하였다(Garzon & Wrolstad 2002; Kirca & Cemeroglu 2003).

### 7. 통계처리

실험결과는 SPSS 12.0 ver(SPSS Inc., Chicago, IL., USA) 통계프로그램을 이용하여 각 시료의 평균과 표준편차를 계산하였고, 분산분석(ANOVA)과 Duncan's multiple range test를 실시하여  $\alpha=0.05$  level에서 시료간의 유의차를 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 자색고구마 품종별 안토시아닌 함량

목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라사키의 메탄을 추출수율 및 안토시아닌 함량을 측정하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다. 목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라사키의 메탄을 추출수율은 각 12.4, 14.9, 12.4, 8.6, 8.5%로 보라미 품종에서 메탄을 추출수율이 가장 높았으며, 아야무라사키 품종은 가장 낮은 추출수율을 나타냈다. 또한 안토시아닌 함량은 각각 3.9, 3.8, 4.7, 4.1, 4.2 mg/g(dry weight)로 자미 품종이 가장 높았으며, 보라미 품종이 가장 낮았다.

Cevallos-Casals & Cisneros-Zevallos(2003)는 자색고구마 중 안토시아닌 함량이 6.21 mg/g(dry weight) 있음을 보고하였으며, Truong 등(2010)은 1.15~3.28 mg/g(dry weight) 함유되었다고 보고하였다. 본 연구에 이용된 5종의 자색고구마는 품종간 안토시아닌 함량에 다소 차이를 나타내고 있으나, 일반적으로 알려진 자색고구마 중 안토시아닌 함량과 유사하였다.

한편, 자색고구마는 품종에 따라 안토시아닌 색소의 함량 및 종류에 차이를 나타내고 있으며, 이는 안정성 및 생리활성의 차이를 나타내는 원인으로 알려져 있다. 특히 Patras 등(2009)은 안토시아닌 종류 및 pH 온도에 따라 분해반응 속도에 있어서 뚜렷한 차이가 있음을 보고하였고, Kano 등(2005)은 아야무라사키로부터 분리한 8종류의 안토시아닌 중 DPPH에 의한 항산화성 비교에서 pelargonidin 3-(caffeoyl-feruloyl) diglucoside 5-glucoside는  $EC_{50}$ 이 9.9  $\mu\text{M}$ 로 가장 강한 소거활성을 나타내었고, 그 외 7종의 성분에서 14.8~30.8  $\mu\text{M}$ 로 안토시아닌 종류에 따라 큰 차이를 나타내었다.

### 2. 자색고구마 품종별 Redness(a) 비교

목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라사키의 pH에 따른 redness(a) 값을 측정하기 위하여 pH 1, 2, 3, 4, 5의 완충용액 100 ml에 각 자색고구마 메탄을 추출물 0.05 g을 용해시켜 a 값을 측정하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

5종의 자색고구마는 pH가 낮을수록 높은 a 값을, pH가 높을수록 낮은 a 값을 나타내었다. 특히 pH 1과 2에서는 a 값의 변화가 적었으나, pH 3 이상부터는 급격히 감소하는 경향을

Table 1. Contents of anthocyanin in purple-fleshed sweet potato varieties

	Sweet potato varieties				
	Mokpo No.62	Borami	Jami	Sinjami	Ayamurasaki
Yield(%) <sup>1)</sup>	12.4(±0.3) <sup>3)a</sup>	14.9(±0.1) <sup>b</sup>	12.4(±0.4) <sup>a</sup>	8.6(±0.2) <sup>c</sup>	8.5(±0.1) <sup>c</sup>
Anthocyanin <sup>2)</sup>	3.9(±0.1) <sup>a</sup>	3.8(±0.2) <sup>a</sup>	4.7(±0.2) <sup>b</sup>	4.1(±0.1) <sup>a</sup>	4.2(±0.1) <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> Yield ratios(%) of methanol extracts,

<sup>2)</sup> Total anthocyanins were calculated as mg of cyanidin-3-glucoside per g dried purple-fleshed sweet potato, <sup>3)</sup> Mean±S.D.

Table 2. Redness(a) of purple-fleshed sweet potato varieties

Varieties	pH <sup>1)</sup>				
	1	2	3	4	5
Mokpo No.62	31.5(±0.8) <sup>2)a</sup>	29.3(±0.4) <sup>a</sup>	20.2(±0.4) <sup>b</sup>	7.8(±0.2) <sup>c</sup>	2.8(±0.4) <sup>d</sup>
Borami	69.8(±1.2) <sup>a</sup>	71.2(±1.8) <sup>a</sup>	59.3(±1.6) <sup>b</sup>	32.6(±1.2) <sup>c</sup>	13.7(±0.8) <sup>d</sup>
Jami	49.5(±0.4) <sup>a</sup>	49.1(±0.2) <sup>a</sup>	41.4(±0.8) <sup>b</sup>	24.1(±0.4) <sup>c</sup>	9.6(±0.2) <sup>d</sup>
Sinjami	49.8(±2.0) <sup>a</sup>	49.0(±1.4) <sup>a</sup>	37.7(±2.4) <sup>b</sup>	18.8(±0.4) <sup>c</sup>	7.6(±0.6) <sup>d</sup>
Ayamurasaki	36.2(±0.6) <sup>a</sup>	35.9(±0.6) <sup>a</sup>	26.9(±1.0) <sup>b</sup>	12.4(±0.2) <sup>c</sup>	5.1(±1.4) <sup>d</sup>

<sup>1)</sup> pH 1,2: Clark-Lubs buffer(0.2 M KCl+0.2 M HCl); pH 3~5 MacIlvaine buffer(0.1 M citric acid+0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), <sup>2)</sup> Mean±S.D., Concentration of dried methanol extract of purple-fleshed sweet potato is 0.05 g/100 ml.

나타내었다. 품종 간에 비교에 있어서는 보라미는 pH 1~5일 때 69.8~13.7로 가장 높은 a 값을 나타내었으나, 목포 62호는 31.5~2.8로 가장 낮았다.

본 연구에 있어서 안토시아닌 함량이 가장 낮은 보라미는 가장 높은 a 값을 나타내었으며, 안토시아닌 함량이 가장 높은 자미는 안토시아닌 함량이 비교적 낮은 신자미와 유사한 a 값을 나타내었다. 즉, 자색고구마에서 a 값은 안토시아닌 함량에 의한 변화보다 안토시아닌 구성성분에 의해 변화되는 것을 의미한다. 안토시아닌 색의 변화는 낮은 pH에서 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 pseudobase를 형성하기 때문이다(Francis FJ 1989; Timberlake & Bridle 1982).

### 3. pH에 따른 고구마 품종별 색소 안정성

자색고구마 품종별 pH에 따른 색소 안정성을 관찰하기 위해 pH 1~5의 완충용액 100 ml에 자색고구마의 메탄올 추출물 0.05 g을 용해시켜 60°C에 보관하면서 a 값의 변화를 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 1, Table 3과 같다.

5종의 자색고구마 품종 중 안토시아닌 함량이 가장 많은 자미(Fig. 1)는 pH 3일 때 a 값의 변화율이 가장 낮아 안정적이었으나, pH 1과 5에서는 가장 빠르게 분해되었다. 목포 62호, 보라미, 신자미, 아야무라사키에서도 유사한 경향을 나타내어(data not shown) 안토시아닌이 pH에 민감함을 확인할 수 있었다.

한편, pH에 따른 5종의 자색고구마 안토시아닌 색소의 분해속도는 1차 반응식에 따라 감소하였으며, 이러한 경향을 바탕으로 고구마 품종별 pH에 따른 a 값의 변화를 직선에 대한 직선회귀식의 기울기 값을 계산하였다. 또한 직선회귀식의 기울기 값으로부터 분해반응에 대한 반응속도 상수(k)를 결정하여 pH에 따른 5종의 자색고구마의 반감기( $t_{1/2}$ )를 계산하였다(Table 3). 목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라

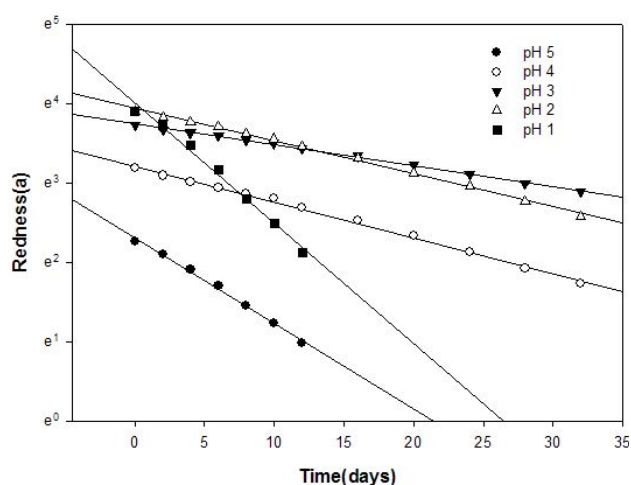


Fig. 1. Degradation of anthocyanin pigment from Jami at pH conditions.

사키의 안토시아닌 색소의 pH 1~5에 있어서 반감기는 pH 3에서 각각 22.2, 28.3, 26.3, 23.4, 22.7일로 가장 길었으며, pH 2와 3 그리고 pH 1과 5 순으로 반감기가 짧아져 pH 3에서 가장 안정적임을 알 수 있었다. 즉, 자색고구마는 pH 3에서 높은 a 값을 나타낼 뿐만 아니라 안정성도 가장 좋았고, 5종의 자색고구마 품종 중에서는 보라미가 가장 안정하였다.

### 4. 온도에 따른 자색고구마 안토시아닌 색소 안정성

자색고구마 품종별 온도에 대한 안정성을 비교하기 위해 자색고구마 메탄올 추출물 0.05 g을 pH 3 완충액에 용해시켜, 20, 40, 60, 80°C의 항온수조에 보관하면서 a 값을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 2, Table 4와 같다.

자미(Fig. 2)는 20, 40°C에서는 비교적 a 값의 변화가 크지 않았으나, 60°C와 80°C에서는 보관시간이 증가할수록 빠르게 a 값이 감소하였다. 목포 62호, 보라미, 신자미, 아야무라사키에서도 유사한 경향을 나타내었고(data not shown), 이러한 결과로부터 자색고구마 안토시아닌은 40°C 이하의 온도

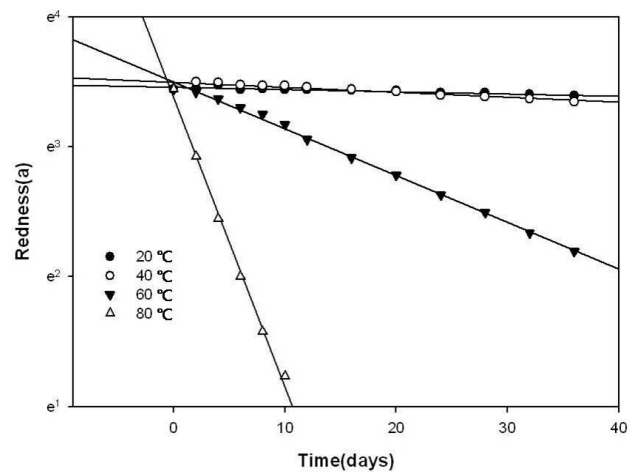
**Table 3. The reaction rate and half-life( $t_{1/2}$ ) of pH degradation of purple sweet potato anthocyanin pigment solutions**

Varieties	pH <sup>1)</sup>	$k$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	$R^2$
Mokpo No.62	5	0.09177	7.6	0.96
	4	0.04720	14.7	0.99
	3	0.03125	22.2	0.99
	2	0.04851	14.3	0.99
	1	0.15244	4.5	0.99
Borami	5	0.06542	10.6	0.99
	4	0.03570	19.4	0.99
	3	0.02453	28.3	0.99
	2	0.03655	19.0	0.99
	1	0.13220	5.2	0.98
Jami	5	0.10783	6.4	0.99
	4	0.04504	15.4	0.99
	3	0.02632	26.3	0.99
	2	0.04129	16.8	0.99
	1	0.15169	4.6	0.99
Sinjami	5	0.07312	9.5	0.99
	4	0.04240	16.3	0.99
	3	0.02963	23.4	0.99
	2	0.03295	21.0	0.99
	1	0.11855	5.8	0.99
Ayamurasaki	5	0.07979	8.7	0.96
	4	0.04137	16.8	0.99
	3	0.03048	22.7	0.99
	2	0.04923	14.1	0.99
	1	0.17546	3.9	0.99

<sup>1)</sup> pH 1,2: Clark-Lubs buffer(0.2 M KCl+0.2 M HCl; pH 3~5 Macllvaine buffer(0.1 M citric acid+0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), Concentration of dried methanol extract of purple-fleshed sweet potato is 0.05 g/100 ml.

에서는 비교적 안정하였으나, 그 이상의 온도에서는 빠르게 분해되는 것을 알 수 있었다.

한편, 온도에 따른 고구마 품종별 a 값의 변화로부터 직선 회귀식의 기울기 값을 계산하여 분해반응에 대한 반응속도 상수(k)와 반감기( $t_{1/2}$ )를 계산하여 자미, 아야무라사키에서 각각 118.3, 181.7, 401.3, 176.0, 199.1일을 나타내었으며, 40℃에서는 111.4, 179.7, 179.1, 125.0, 182.4일을 나타내었다. 그러나 60℃와 80℃에서는 반감기가 17.2, 20.1 19.2, 18.4, 18.2일과 3.0, 3.1, 3.1, 3.2, 3.2로 매우 빠르게 감소하였다. 특히 5종의 자색고구마 품종 중 자미는 20℃에서 401.1일로 반감기가 가장 길었으나, 40℃ 이상의 온도에서는 목포 62호, 보라미, 신



**Fig. 2. Degradation of anthocyanin pigment from Jami sweet potato at temperature conditions.**

**Table 4. The reaction rate and half-life( $t_{1/2}$ ) of thermal degradation of purple-fleshed sweet potato anthocyanin pigment solutions**

Varieties	Temp.(°C)	$k$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	$R^2$
Mokpo No.62	20	0.00586	118.3	0.99
	40	0.00622	111.4	0.98
	60	0.04035	17.2	0.99
	80	0.23364	3.0	0.98
Borami	20	0.00381	181.7	0.95
	40	0.00386	179.7	0.95
	60	0.03453	20.1	0.99
	80	0.22338	3.1	0.99
Jami	20	0.00173	401.3	0.82
	40	0.00387	179.1	0.87
	60	0.03613	19.2	0.99
	80	0.22222	3.1	0.99
Sinjami	20	0.00394	176.0	0.96
	40	0.00554	125.0	0.98
	60	0.03774	18.4	0.99
	80	0.21935	3.2	0.98
Ayamurasaki	20	0.00348	199.1	0.97
	40	0.00380	182.4	0.99
	60	0.03800	18.2	0.99
	80	0.21627	3.2	0.99

Purple-fleshed sweet potato solution: pH 3, Macllvaine buffer(0.1 M citric acid+0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). Concentration of purple sweet potato is 0.05 g/100 ml.

자미, 아야무라사키와 유사한 반감기를 나타내 20℃에서 매우 안정적임을 알 수 있었다.

그리고 자색고구마 품종별 안토시아닌 색소의 가열분해반응에 대한 반응속도 상수( $k$ )의 온도 의존성을 Arrhenius 식을 이용하여 직선회귀식을 결정하였다(Fig. 3). 또한 직선회귀식으로부터 품종별 자색고구마 안토시아닌 색소의 온도에 대한 Arrhenius kinetic parameter를 결정하였으며, 그 결과는 Table 5와 같다. 자색고구마 품종별 온도에 의한 활성화 에너지는 각각 54.67, 60.93, 71.73, 59.35, 62.28 kJ/mol로 자미가 가장 높았다. 자색고구마 활성화 에너지는 Reyes & Cisneros-Zevallos (2007)이 자색과 붉은색 감자, 포도, 흙당근의 안토시아닌 물 추출의 활성화 에너지 값이 66.7~81.3 kJ/mol라고 보고한 것과 Cemeroglu 등(1994)이 sour cherry anthocyanin의 가열변화에 대해 보고한 활성화 에너지 값인 68.5~80.1 kJ/mol과 유사하다. 그러나 5종의 자색고구마는 안토시아닌 활성화 에너지 범주

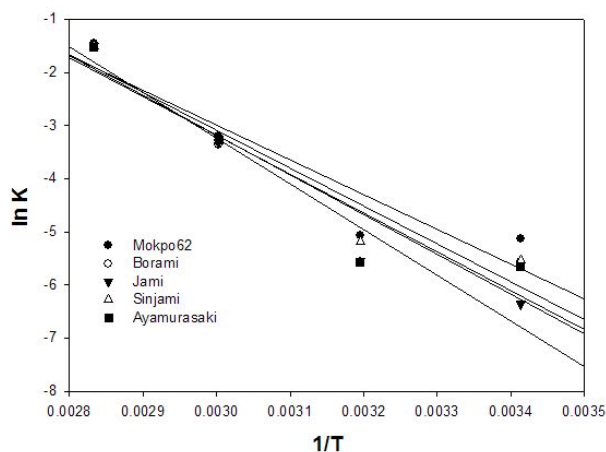


Fig. 3. Arrhenius plot for thermal destruction of purple-fleshed sweet potato anthocyanin pigment solutions.

Table 5. Arrhenius kinetic parameters for the reaction of thermal destruction of purple sweet potato anthocyanin pigment solutions

Varieties	$E_a$ (kJ/mol) <sup>1)</sup>	$k_0$ (day <sup>-1</sup> ) <sup>2)</sup>	R <sup>2</sup>
Mokpo No.62	54.67	$1.76 \times 10^7$	0.87
Borami	60.93	$1.38 \times 10^8$	0.86
Jami	71.73	$6.41 \times 10^9$	0.95
Sinjami	59.35	$8.57 \times 10^7$	0.91
Ayamurasaki	62.28	$2.25 \times 10^8$	0.88

<sup>1)</sup> activation energy, <sup>2)</sup> pre-exponential factor,

Arrhenius equation:  $k = k_0 \times e^{-E_a/RT}$  [ $k_0$  is the frequency factor(per day),  $E_a$  is the activation energy(J/mol), R is the universal gas constant(8.314 J/mol · K) and T is the absolute temperature(K).]

에 포함되었으나, 품종 간에 다소 차이를 나타내었다. 이러한 결과는 자색고구마 품종 간에 서로 다른 안토시아닌 성분에 의한 열 안정성에 차이를 나타내는 것을 의미한다. 일반적으로 열에 의한 안토시아닌 분해는 안토시아닌이 열에 의해 안토시아니딘과 당으로 분리되며, 이는 안토시아닌으로 하여금 열에 더 약하게 만드는 요인이다. 특히 안토시아니딘은 가열에 의해 무색 또는 미황색의 chalcone 형태로 전환되어 색깔이 변하는 것으로 알려져 있다(Cartwright RA 1983).

국내에서 재배되는 목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라사키의 자색고구마 품종에 대해 안토시아닌 함량 및 pH에 따른 적색도(redness, a), pH와 가열온도에 따른 안정성을 평가한 결과, 안토시아닌은 자미 품종이 가장 높은 함량을 나타내었으며, 색도는 대체적으로 보라미에서 높은 a 값을 나타내었다. 또한 5종의 자색고구마는 pH 3에서 그리고 가열온도는 낮을수록 안정적이었다. 특히 품종간의 색도 비교에 있어서 보라미 품종이 가장 높은 a 값을 나타내었는데, 이는 보라미가 가장 밝은 붉은 색을 가졌기 때문이며, 목포 62호, 자미, 신자미, 아야무라사키는 검붉은 색을 나타내 a 값이 적었던 것으로 사료된다. 또한 가열온도에 따른 안정성 시험에서 자미는 20℃에서 401일의 반감기를 나타낸 반면에 목포 62호는 118일로 매우 짧아 두 품종 간에 큰 차이를 나타냈다. 그리고 품종간의 가열온도에 따른 활성화 에너지에서 자미가 71.7 kJ/mol로 가장 높아 온도에 저항성을 가졌으나, 목포 62호는 54.7 kJ/mol로 가장 낮아 온도에 민감한 것으로 사료되었다. 자색고구마의 품종별 안토시아닌 색소는 pH 및 온도에 따른 안정성에 뚜렷한 차이를 나타내며, 이러한 결과는 자색고구마 이용을 위한 기초 자료로 사용될 것으로 판단된다. 아울러 품종 간에 pH 및 온도에 따른 안정성의 원인을 규명하기 위해서는 품종별 안토시아닌 성분의 동정과 함량 측정 및 폴리페놀, 금속 성분 등의 비교 분석이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 요 약

국내에서 재배되는 목포 62호, 보라미, 자미, 신자미, 아야무라사키의 자색고구마 품종에 대해 안토시아닌 함량 및 pH에 따른 적색도, pH와 가열온도에 따른 안정성을 평가하였다. 그 결과, 안토시아닌 함량은 각 3.9, 3.8, 4.7, 4.1, 4.2 mg/g dry weight로 자미가 가장 높았으며, pH에 따른 a 값은 pH 3에서 20.2, 59.3, 41.4, 37.7, 26.9로 보라미가 가장 높았다. pH에 따른 품종별 안토시아닌 색소의 반감기는 pH 3에서 22.2, 28.3, 26.3, 23.4, 22.7일로 보라미가 가장 안정하였다. 그리고 온도에 따른 품종별 안토시아닌 색소의 반감기는 온도가 낮을수록 증가하여 안정하였으며, 특히 자미는 20℃에서 401일

로 매우 높은 안정성을 나타냈다. 또한 가열온도에 따른 활성화 에너지는 54.67, 60.93, 71.73, 59.35, 62.28 kJ/mol로 자미가 가장 높았다.

## 감사의 글

이 논문은 농촌진흥청 지역특화작목 산학연협력사업의 지원에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Askar A. 1993. Natural colors for the food industry-an overview. *Fruit Process* 3:400-403
- Cartwright RA. 1983. Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds. *Environ Health Perspect* 49:13-19
- Cemeroglu B, Velioglu S, Isik S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *J Food Sci* 59:1216-1218
- Cevallos-Casals BA, Cisneros-Zevallos L. 2003. Stoichiometric and kinetic studies of phenolic antioxidants from Andean purple corn and red-fleshed sweetpotato. *J Agric Food Chem* 51:3313-3319
- Francis FJ. 1989. Food colorants: Anthocyanins. *Crit Rev Food Sci Nutr* 20:273-314
- Garzon GA, Wrolstad RE. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J Food Sci* 67:1288-99
- Giusti MM, Ronald WE. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal* 14:217-225
- Hendry BS. 1996. Natural food colors. In Natural Food Colorants. Hendry GAF, Houghton JD (Eds.), Blackie and Son Ltd., Glasgow, pp.39-78
- Jackman RL, Yada RY, Tung MA, Speers RA. 1987. Anthocyanin as food colorants-a review. *J Food Biochem* 11:201-247
- Janna OA, Khairul AK, Maziah M. 2007. Anthocyanin stability studies in *Tibouchina semidecandra* L. *Food Chem* 101: 1640-1646
- Kano M, Takayanagi T, Harada K, Makino K, Ishikawa F. 2005. Antioxidative activity of anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas* cultivar Ayamurasaki. *Biosci Biotechnol Biochem* 69:979-988
- Keppeler K, Humpf HU. 2005. Metabolism of anthocyanins and their phenolic degradation products by the intestinal microflora. *Bioorg Med Chem* 13:5195-5205
- Kirca A, Cemeroglu B. 2003. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. *Food Chem* 81:583-587
- Kong JM, Chia LS, Goh NK, Chia TF, Brouillard R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochem* 64:923-933
- Markakis P. 1974. Anthocyanins and their stability in foods. *CRC Crit Rev Food Technol* 4:437-456
- Markakis P. 1982. Stability of anthocyanins in foods. In Anthocyanins as Food Colors, Markakis P(Ed.), Academic Press, New York, pp.163-180
- Mazza G, Brouillard R. 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chem* 25:207-225
- Mazza G, Miniati E. 1993. Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp.1-23
- Michal OS. 2009. Does anthocyanin degradation play a significant role in determining pigment concentration in plants?. *Plant Sci* 177:310-316
- Newsome RL. 1986. Food colors. *Food Technol* 40:49-56
- Patras A, Brunton NP, Colm O'Donnell, Tiwari BK. 2010. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends Food Sci Tech* 21:3-11
- Reyes LF, Cisneros-Zevallos L. 2007. Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes(*Solanum tuberosum* L.). *Food Chem* 100: 885-894
- Rhim JW, Lee JW. 2002. Degradation kinetics of anthocyanins in purple-fleshed sweet potato pigment concentrates and a Japanese plum juice based beverage. *Korean J Food Sci Technol* 34:238-243
- Rhim JW. 2002. Kinetics of thermal degradation of anthocyanin pigment solutions driven from red flower cabbage. *Food Sci Biotechnol* 11:361-364
- Steed LE, Truong VD. 2008. Anthocyanin content, antioxidant activity, and selected physical properties of flowable purple-fleshed sweet potato purees. *J Food Sci* 73:215-221
- Suda I, Ishikawa F, Hatakeyama M, Miyawaki M, Kudo T, Hirano K, Ito A, Yamakawa O, Horiuchi S. 2008. Intake of purple sweet potato beverage affects on serum hepatic biomarker levels of healthy adult men with borderline hepatitis.

*Eur J Clin Nutr* 62:60-67

Suda Y, Nakabayashi J, Matsuo I, Aizawa S. 1999. Functional equivalency between Otx2 and Otx1 in development of the rostral head. *Development* 126:743-757

Timberlake CF, Bridle P. 1982. Distribution of anthocyanins in food plants. In *Anthocyanins as Food Colors*. Markakis P(Ed.), Academic Press, New York, pp.125-162.

Truong VD, Deighton N, Thompson RT, Mcfeeters RF, Dean LO, Pecota KV, Yencho GC. 2010. Characterization of anthocyanins and anthocyanidins in purple-fleshed sweet-potatoes by HPLC-DAD/ESI-MS/MS. *J Agric Food Chem*

58:404-410

Wu DM, Lu J, Zheng YL, Zhou Z, Shan Q, Ma DF. 2008. Purple sweet potato color repairs D-galactose-induced spatial learning and memory impairment by regulation the expression of synaptic proteins. *Neurobiol Learn Mem* 90:19-27.

Yoshimoto M. 2001. New trends of processing and use of sweet potato in Japan. *Farming Jpn* 35:22-28

---

접 수 : 2011년 9월 21일

최종수정 : 2011년 11월 16일

채 택 : 2011년 12월 7일