

# 물리적 처리조건 변화에 따른 아로니아(*Aronia melanocarpa*) 유래 안토시아닌 함량변화 특성

김보미<sup>1</sup>, 이경민<sup>2</sup>, 정인찬<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>소람한방병원, <sup>2</sup>영동건강주식회사 부설연구소, <sup>3</sup>한서대학교 화학과

## Changes in Anthocyanin Content of Aronia (*Aronia melanocarpa*) by Processing Conditions

Bo Mi Kim<sup>1</sup>, Kyung Min Lee<sup>2</sup> and In Chan Jung<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Soram Hospital of Korean Medicine, Seoul 06154, Korea

<sup>2</sup>YD Botantics, Yongin-si 17159, Korea

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

**Abstract** - The purpose of this study was to obtain basic data for using Aronia as a functional food material. The composition of anthocyanin was characterized and quantitated by LC-MS/MS, HPLC, and UV-VIS spectrophotometer techniques, respectively. The anthocyanin content was analyzed by temperature, time, pH, and the addition of citric acid. The UV-VIS spectrophotometer used for analysis of anthocyanin is less accurate than the LC-MS/MS method used in recent years. In the past, cyanidin-3-Glucoside was reported to be a major anthocyanin that contains Aronia. However, LC-MS/MS analysis in this study confirmed cyanidin-3-galactoside to be the major compound. The anthocyanin content of the Aronia powder began to decrease sharply at a temperature of 65 °C or higher when heated for 24 hours. In an aqueous solution of Aronia, the anthocyanin content was reduced by 50% at 65 °C for 10 hours and decreased by 85% at 85 °C within 10 hours. Above pH 8, the anthocyanin content was reduced by more than 50%. The results of this study will provide useful information to maintain anthocyanin content in the manufacturing process of Aronia. It could also be used to ensure the stability of anthocyanins in similar species of berries.

**Key words** - Aronia, Anthocyanin, Pigment stability, Cyanidin-3-Galactoside

### 서 언

최근 안토시아닌 색소를 가장 많이 함유한 아로니아를 비롯하여 빌베리, 아사이베리, 블루베리, 오디, 복분자 등 다양한 딸기들이 기능성 물질로서 효능연구가 다양하게 보고되고 있다(Skoczylńska *et al.*, 2007; Malik *et al.*, 2003). 안토시아닌은 베리류, 포도, 적색 양배추, 사과, 순무 등의 식품에도 분포되어 있는 페놀화합물 중 하나로 물체의 줄기, 잎, 뿌리 등에 폭넓게 분포되어 있는 적색, 자색, 청색 등을 나타내는 색소이다(Francis, 1989; Bridle and Timberlake, 1997). 안토시아닌은

Cyanidin계의 고유의 색을 지닌 수용성물질이어서 식품으로 섭취하는 것이 비교적 용이한 천연의 식용색소이다(Cho *et al.*, 2003; Chung *et al.*, 2004). 그러나 안토시아닌은 다른 색소 성분에 비해 가공 및 저장조건에서 불안정한 것으로 알려져 있어 식품가공에 많은 제약을 받고 있다(Francis, 1989; Cho *et al.*, 2003; Chung *et al.*, 2004; Hong *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 1982). 안토시아닌 색소의 불안정성은 Flavylium 양이온의 불안정한 구조에 기인하며 색소를 안정화시키기 위해서는 Flavylium ring의 수화를 억제하여야 한다(Yang *et al.*, 1982). 안토시아닌 색소의 안정성은 pH, 온도, 광, 효소, 산소, 당류, 유기산, 금속이온, 공존하는 색소 등의 존재여부에 의해 영향을 받는다고 보고되었다(Cho *et al.*, 2003; Chung *et al.*, 2004; Hong *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 1982; Wang *et al.*,

\*교신저자: icjung@hanseo.ac.kr

Tel. +82-41-660-1331

1997). 안토시아닌 색소는 pH 2.0 정도의 산성용액에서 안정한 Flavylium 이온으로 존재하여 적색을 나타내나 pH 5.0 이상의 중성 또는 알칼리용액에서는 Quinoidal base가 우세한 구조로 전환되면서 불안정한 청색을 나타낸다(Markakis, 1974).

아로니아에 함유된 안토시아닌의 대표적인 색소인 Cyanidin-3-galactoside는 부정확한 분석으로 인하여 Cyanidin-3-glucoside (C3G)로 오인되어 왔다(Lee and Jung, 2015; Jang and Park, 2013). 안토시아닌은 인체의 산화적인 스트레스를 억제하는데 효과가 있는 것으로 보고됨과 더불어 항암 및 항염증과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다(Skoczynska *et al.*, 1974; Malik *et al.*, 2003; Lee and Jung, 2015). 안토시아닌은 함유된 식물에 따라 각기 다른 성분특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 포도(Lee *et al.*, 2014), 옥수수 수염(Ku *et al.*, 2009), 오디(Jang and Park, 2013), 꽃베고니아(Degenhardt *et al.*, 2000), 자색고구마(Wang *et al.*, 2011), 유색곡물(Sun *et al.*, 2012; Kang *et al.*, 2003) 등에 함유되어 있는 안토시아닌의 특성 및 안정성에 관한 연구가 보고된 바 있다. 또한, 추출조건에 따른 검정콩과 포도의 안토시아닌 함량 및 색소 안정성 결과가 보고 되었다(Chung *et al.*, 2004; Hong *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2006).

아로니아(*Aronia melanocarpa*)는 블랙 초크베리(Black chokeberry)로도 알려져 있으며 아로니아에는 인체에 유효한 성분인 안토시아닌, 플라페놀, 플라보노이드 함량이 풍부하다는 연구결과가 보고되고 있다(Yoon *et al.*, 1997; Durge *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2009). 최근 우리나라에서도 아로니아에 대한 관심이 높아지면서 북부지방에서 남쪽지방까지 재배면적이 증가하고 있다(Won *et al.*, 2017). 아로니아 색소는 기능성물질로서 이용가능성이 높음에도 아로니아 추출액의 농축, 아로니아 생과의 건조, 아로니아 분말을 이용한 제품의 제조공정 등에서 유효한 성분인 안토시아닌의 감소를 억제할 수 있는 적합한 조건에 대한 연구가 아직은 부족한 실정이다.

본 연구에서는 국내외에서 재배한 아로니아를 기능성 식품원료로 사용하기 위한 기초 자료를 얻고자 국내외 아로니아 제품 중 안토시아닌 함량을 분석하였고, 아로니아에 함유된 안토시아닌의 유기산 첨가, 온도, 수분함량, 가온시간 경과에 따른 안정성에 미치는 영향을 분석하여 가공 중 안토시아닌 성분들의 함량을 유지하면서 가공할 수 있는 방법을 제시하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료 및 시약

실험에 사용한 아로니아 품종은 수입산과 국내산 아로니아 품종 모두 국립종자원(<http://www.seed.go.kr>)에 등록된 아로니아(black choke berry) 품종 중에서 국립종자원 출원번호 생판-2011-187 Viking을 사용하였다. 수입산은 2013년도에 폴란드에서 생산된 것이고, 국내산은 2014년 8월말에 전북 고창군의 고창아로니아 다솜아빠 농장에서 재배 한 것을 구입하여 사용하였다. 지역별 아로니아의 안토시아닌 함량을 비교하기 위한 시료는 국내에서 경작되고 있는 품종 중의 하나인 Viking으로 비교하였다. 깨끗이 세척한 아로니아는 동결건조기를 이용하여 -40℃에서 48시간 동결건조한 후 100 mesh 이하로 마쇄하여 -25℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

비색법을 이용하여 안토시아닌을 분석하기 위하여 원충용액(potassium chloride buffer 0.025M, pH 1.0, sodium acetate buffer 0.4M, pH 4.5) 및 분석용 시약(potassium chloride, sodium acetate)은 Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였고, 그 밖의 모든 시약은 분석에 적합한 특급시약을 사용하였다.

Cyanidin-3-glucoside chloride과 cyanidin-3-galactoside chloride는 ChromaDex사(USA)에서 구입하였고, cyanidin-3-arabinoside chloride는 Extrasynthese사(France)에서 구입하였다.

### 총 안토시아닌 함량 및 개별 안토시아닌 함량 분석

총 안토시아닌 함량분석은 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti MM and Wrolstad RE *et al.*, 2000-2005)에 따라 UV-Vis spectrophotometer (Cary 60 UV-Vis, Agilent technologic, USA)를 사용하여 분석하였다. 개별 안토시아닌 함량은 HPLC-MS/MS (Waters ACQUITY UPLC I-Class/Xevo TQ-S micro system, Waters Co., USA)를 이용하여 분석하였다(Heier *et al.*, 2002).

아로니아에 함유된 안토시아닌을 분석하기 위한 표준용액의 조제는 cyanidin-3-glucoside chloride, cyanidin-3-galactoside chloride, Cyanidin-3-arabinoside chloride를 standard로 사용하여, 최종 농도가 5, 10, 50, 100 ng/ml가 되도록 증류수로 희석하여 혼합 표준용액을 조제하였다. 각 농도의 혼합 표준용액 및 시료는 UV-Vis spectrophotometer 및 HPLC-MS/MS에 주입을 위하여 Syringe Filter (GHP Acrodisc Minispine, 0.2 μm, 13 mm, Pall Life Science, USA)로 여과하였다. 총 안토시아닌

함량은 510 nm, 700 nm에서 흡광도를 측정하여 아래의 식에 의하여 계산되었다.

현재 사용되고 있는 안토시아닌 분석방법은 표준품을 이용한 LC, LC-MS/MS와 UV-VIS 분광광도계를 이용한 방법 (Giusti and Wrolstad, 2000-2005) 등이 있다.

$$\text{총 안토시아닌 함량(mg/kg)} = (A \times 449.2 \times DF \times 1000) / (26,900 \times 1)$$

A : (510 nm-700 nm) of pH 1.0-(510 nm-700 nm) of pH 4.5  
 449.2 : cyanidin-3-glucoside의 1 mol 당 분자량(g)  
 DF : 희석배수  
 26,900 : cyanidin-3-glucoside의 molar absorptivity

LC-MS/MS는 Cyanidin-3-Galactoside, Cyanidin-3-Glucoside, C3-Arabinoside를 표준품으로 하여 분석한 값의 총 합으로 하였다. 폴란드 아로니아의 분석시료는 10배수의 Methanol

로 추출 후 100배 희석하여 사용하였고, 옥천 아로니아의 분석시료는 50배수의 Methanol로 추출 후 10배 희석하여 사용하였다. LC-MS/MS의 기기분석조건은 Table 1-3와 같다. 표준품을 사용한 UV-spectrophotometer 분석 및 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)은 UV-VIS 분광광도계를 사용하였다.

안토시아닌 정량을 위한 표준용액의 조제는 Cyanidin-3-Galactoside를 5, 10, 15, 20, 25 ppm이 되도록 pH 1.0, pH 4.5 buffer로 각기 제조하였다. 아로니아에서 원물(농장에서 수확한 아로니아 생과일), 착즙액, 잔사 각각의 안토시아닌 함량을 비교하였다. 원물의 안토시아닌 함량은 시료를 믹서기로 갈아서 Giusti MM, Wrolstad Re의 방법(GGiusti and Wrolstad, 2000-2005)으로 추출하여 측정하였고, 착즙액은 착즙기 (HD-WWF09, Hurom Co., Ltd., Korea)를 이용하여 착즙 후 filter paper(chm F1004 grade, CHmLAP Group)로 여과하여

Table 1. HPLC-MS/MS conditions for anthocyanin in aronia

LC-MS system	Waters ACQUITY UPLC I-Class / Xevo TQ-S micro system		
Software	MassLynx 4.1		
Column	CORTECSTM UPLC® C18+ 1.6 μm, 2.1×100 mm		
Flow rate	0.3 ml/min		
Column temp.	35°C		
Sample temp.	15°C		
Total run time	8 min		
Injection volume	5 μl		
Mobile phase	A : acetonitrile B : 2% formic acid in distilled water		
Gradient condition	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	2	98
	5	35	65
	5.5	80	20
	6.5	80	20
	7	2	98
	8	2	98
MS conditions			
Ionization mode	ESI positive		
Capillary	1.00 kV		
Source temp.	150°C		
Desolvation temp.	500°C		
Desolvation gas	800 L/hr		
Cone gas	100 L/hr		

Table 2. Standard calibration curve of HPLC-MS/MS for Cyanidin-3-galactoside, Cyanidin-3-glucoside, Cyanidin-3-arabinoside

	Cyanidin-3-galactoside	Cyanidin-3-glucoside	Cyanidin-3-arabinoside
Regression line ( $y = ax+b$ )	$y=2981.83x-565.901$	$y=4361.45x-627.488$	$y=4288.89x-707.527$
Correlation coefficient ( $R^2$ )	0.9999	0.9999	0.9998

Table 3. MRM (Multiple Reaction Monitoring) transitions of the HPLC-MS/MS analysis

Compounds	Retention time (min)	MRM	Cone voltage (V)	Collision energy (V)
Cyanidin-3-galactoside	4.34	449.19 > 287.04	40	18
Cyanidin-3-glucoside	4.56	449.16 > 287.05	40	18
Cyanidin-3-arabinoside	4.77	419.23 > 287.06	40	16

Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000–2005)으로 시료를 만들고 표준품 농도에 따른 검량선을 이용하여 분석하였다.

### 온도에 대한 안정성

아로니아의 가열온도에 대한 안정성을 확인하기 위해 폴란드 수입 동결건조 아로니아 분말을 35℃부터 5℃ 간격으로 70℃까지 24시간 처리 후 안토시아닌 함량변화를 측정하였다. 안토시아닌 함량 변화를 관찰하기 위하여 사용된 아로니아 시료는 폴란드산 동결건조 분말을 사용하였다. 아로니아 분말의 안토시아닌 함량감소 속도를 보기 위하여 65℃에서 최대 120시간 처리하면서 경과시간에 따라 측정하였다. 안토시아닌 함량 변화는, 각각의 시료간 신속한 상대비교를 위하여 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000–2005)으로 측정하였다.

### pH에 대한 안정성

아로니아의 pH에 대한 안정성을 확인하기 위하여 국내산 동결건조 아로니아 분말을 10배수 DW로 24시간 추출 후 filter paper로 여과한 여액을 시료로 사용하였다. control은 시료에 DW로 5배 희석하고, pH 4.26, pH 7.30, pH 8.64, pH 10.40, pH 12.94, pH 13.75는 buffer로 각각 5배 희석하여 1시간 정치하였다. 안토시아닌 함량 변화는 각각의 시료간 신속한 상대비교를 위하여 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000–2005)으로 측정하였다.

### Citric acid 첨가에 따른 안정성

Citric acid 첨가와 처리온도에 따른 아로니아 수용액의 안토

시아닌 함량변화를 측정하기 위하여, citric acid 무첨가, 50 mmol citric acid 첨가군으로 나누어 40, 65, 85℃에서 안토시아닌 함량 변화를 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000–2005)으로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 안토시아닌 분석

아로니아의 HPLC-MS/MS 분석결과 주종 안토시아닌은 Cyanidin-3-galactoside인 것으로 확인되었다(Figs. 1–2).

Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000–2005)

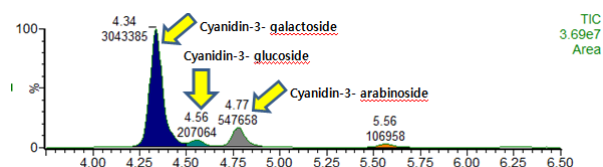


Fig. 1. Chromatography of HPLC-MS/MS for cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-arabinoside in fresh fruit of Poland aronia.

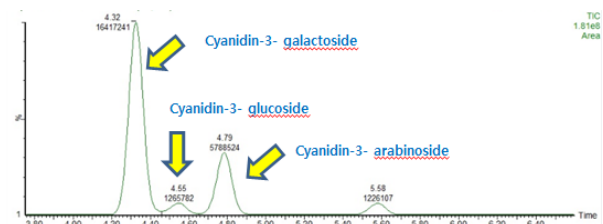


Fig. 2. Chromatography of HPLC-MS/MS for cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-arabinoside in fresh fruit of Okcheon aronia.

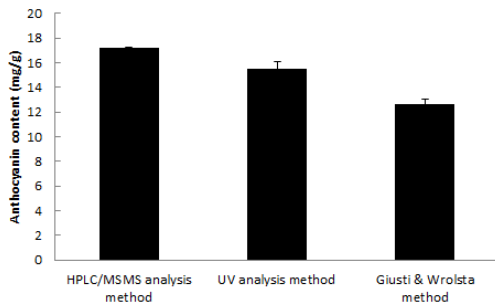


Fig. 3. Comparison of the anthocyanin content for different analytical methods in freeze-dried aronia powder.

은 아로니아 중 소량 함유된 안토시아닌 Cyanidin-3-Glucoside 을 기준으로 함으로써 오차가 큰 것으로 추측된다. 동일한 폴란드 산 아로니아 중 함유된 안토시아닌 함량분석에서, 안토시아닌 표준품으로 HPLC-MS/MS를 이용한 분석은 표준품을 이용한 UV spectrophotometry에 의한 분석에 비하여 약 10%가 낮은 결과를 보였으며, LC/MSMS와 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)의 UV spectrophotometry에 의한 분석에 대한 차이는 26.5%로 UV spectrophotometry에 의한 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)이 가장 낮게 나타났다(Fig. 3).

**농장별로 수확한 아로니아 생과일의 착즙 전후, 동결건조 및 열풍건조시료의 안토시아닌 함량 및 고형분 함량 분석**

국내농장에서 수확된 아로니아 생과일에서 총 안토시아닌 함량비교분석은 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)으로 하였고, 가장 높은 안토시아닌 함량은 5.22 mg/g

Table 4. Total anthocyanin content of domestic aronia fruits

Domestic region	Total anthocyanin (mg/g. aronia fresh fruits)	yield (%)	Total anthocyanin (mg/g. Dry weight)
Gochang	3.51	14.38	18.57
Yesan-1	5.22	18.17	30.57
Yesan-2	4.29	19.27	23.69
Okcheon-1	3.17	19.20	17.57
Okcheon-2	5.04	21.67	24.72
Gunwi	3.03	17.17	18.77
Jeongeup	3.97	16.07	23.01
average	4.03	17.99	22.41

이였으며, 가장 낮은 안토시아닌 함량은 3.03 mg/g으로 최대함량에 대한 최소함량의 편차는 약 40%의 차이를 보였다(Table 4). 국내농장에서 수확된 아로니아 생과일의 Brix는 13 수준이었고, 아로니아 생과일의 건조 후 안토시아닌 함량은 최소 17.57 mg/dry weight g, 최대 30.57 mg/dry weight g으로 차이가 많았으며, 평균 22.41 mg/dry weight g으로 편차가 크게 나타났고, 같은 지역에서도 농가에 따라 차이가 크게 나타났다. 이러한 함량의 차이는 각 시료의 수분함량 차이가 크게 기여한다.

아로니아 생과일 착즙액의 안토시아닌 함량은 0.62 mg/g이였으며, 착즙 후 잔사중의 안토시아닌 함량은 18.55 mg/dry weight g 으로 잔사에 잔류하는 안토시아닌 함량이 높은 것으로 확인되었다. 그러므로 착즙가공에서는 착즙잔사에서 안토시아닌이 충분히 추출되도록 하는 공정을 고려하여야 한다. 아로니아에 함유 안토시아닌을 효과적으로 복용하는 방법은 동결건조 아로니아 분말을 섭취하는 것으로 사료된다. 가장 높은 안토시아닌함량(5.22 mg/g)을 가진 아로니아 생과의 동결건조 후 아로니아의 안토시아닌 함량은 23.07 mg/dry weight g이였다. 동결건조 전 세척공정 후 아로니아의 안토시아닌 함량과 동결건조 후 안토시아닌 함량을 측정결과 약 3%의 안토시아닌 함량이 감소되었다. 이러한 결과는 90% 감소가 일어나는 열풍건조에 비하여 매우 양호한 결과를 제공하였다. 현재 개발된 아로니아의 건조법 중에서는 동결건조가 안토시아닌의 분해를 억제하는 최적의 건조방법으로 사료된다.

**아로니아에 함유된 총 안토시아닌의 온도에 대한 안정성**

가열온도에 따른 시료 상호간 상대적 총 안토시아닌 함량의 빠른 비교분석을 위하여 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)의 비색법을 이용하여 총 안토시아닌 함량을 측정하고 분석하였다. 아로니아 분말제품 중 총 안토시아닌의 건조 및 가공 중 가열온도에 대한 안정성을 보기 위하여, 수분함량 약 9%의 폴란드 수입 동결건조 아로니아 분말을 온도별로 24시간 처리 후 총 안토시아닌 함량변화를 측정하였다. 본 연구에서는 가공중 안토시아닌 함량감소를 최소로 억제하면서 가열을 이용한 적절한 가공조건을 규명하기 위하여 5℃ 간격으로 온도조건을 설정하여 감소량을 확인하였다. 처리온도 -25~40℃까지는 안정성이 유지되었으며, 40℃ 이상에서 60℃까지는 완만한 감소를 보였고, 60℃이상의 온도부터는 급격한 감소를 일어났으며, 70℃에서는 24시간 만에 총 안토시아닌 함량이 반감되었다(Fig. 4). Hwang and Ki *et al.* (2013)은 안토시아닌의 최대흡광도인 514 nm에서 최대 5시간까지 흡광도 감소를 관

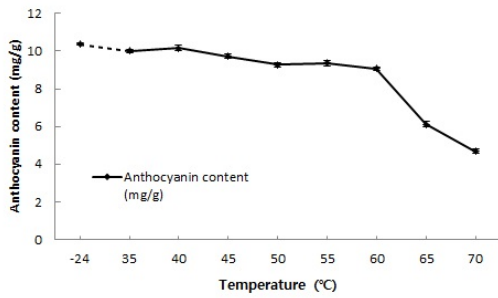


Fig. 4. Total anthocyanin contents in freeze-dried aronia fruit powder heated for 24 hr at each temperature.  
\*Moisture content of aronia fruit powder = 8.96%.

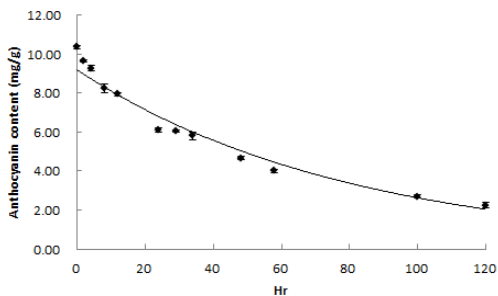


Fig. 5. The total change in anthocyanin content in aronia by being heated at 65°C.

찰하였으며, 온도가 증가할수록 안토시아닌의 함량이 급감하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 본 논문과 유사한 형태를 보였다. Park *et al.* (2011)의 자색 고구마중 적색도의 온도에 따른 색소감소 패턴에서도 처리온도가 40°C까지는 유지되나, 60°C, 80°C로 온도가 증가할수록 급감하였으며, 이는 자색고구마의 색소감소 특성이 본 논문의 아로니아 색소감소 결과와 일치하였다.

수분함량 9%의 폴란드 산 동결건조 아로니아 분말의 65°C 열처리 조건에서 처리시간에 따른 안토시아닌 함량변화는 경과시간에 의존하여 감소하는 경향을 나타내었으며, 약 45시간이 반감기인 것으로 확인되었다(Fig. 5). 아로니아에 함유된 안토시아닌의 온도와 시간에 따른 불안정성은 건조 등 가공공정 및 저장조건에서 유의해야 할 특성이다.

#### 아로니아 분말에 함유된 안토시아닌의 pH에 대한 안정성

아로니아를 함유하는 다양한 식품 및 기능성 식품의 제조에서는 아로니아 외의 다양한 원료가 혼합됨으로 이러한 조건에서는 아로니아 원래의 pH 3의 조건이 변하게 된다. 그러므로 아로니아에 함유된 유효성분인 안토시아닌의 안정성을 유지하는 pH 범위가 어느 범위인지 확인이 필수적이다. Giusti와 Wrolstad

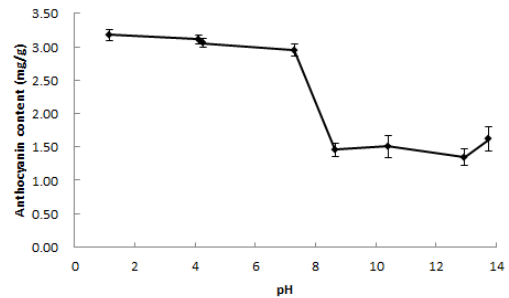


Fig. 6. Changes in the total anthocyanin content in accordance with the change in the pH of the aronia solution.

의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)의 비색법을 이용하여 각 pH별 시료의 총안토시아닌 함량을 측정하였다. pH에 따른 아로니아 분말에 함유된 총 안토시아닌의 안정성을 시험한 결과 중성부근까지는 안정하였으나 pH가 7이상으로 됨에 따라 분해가 급격히 일어남을 보였다(Fig. 6). 아로니아의 가공이나 가공 후 저장조건에서 혼합원료제품 제조시 pH는 안토시아닌의 안정성에 큰 영향을 줌으로, 아로니아 함유 제품 제조시 pH 6 이하의 산성조건은 중요한 인자인 것으로 생각된다(Hwang and Ki, 2013; Park *et al.*, 2011).

#### Citric acid 첨가에 따른 안정성

아로니아 함유된 안토시아닌은 산성에서 안정하다고 보고된 바가 있다(Hwang and Ki, 2013). 본 연구에서는 온도와 시간에 따라, 또한 citric acid 첨가우무에 따라 아로니아 추출물 가공중 안토시아닌의 함량변화를 관찰하였다. 위의 각 조건별 아로니아 juice에 대하여 16시간 경과에 따른 경시적 변화를 시험하였다(Fig. 7). 함량분석은 신속한 비교분석을 위하여 Giusti와 Wrolstad의 방법(Giusti and Wrolstad, 2000-2005)을 이용하여 총 안토시아닌을 측정하였다. 아로니아를 포함하는 고체형태 제품은 대부분의 가공공정에서 수분을 제거하기 위한 건조공정을 포함하고, 효과적인 건조를 위하여 대부분 65°C 이상의 온도가 필요하다. 급격히 안토시아닌의 함량감소를 보인 65°C 조건에서 citric acid를 첨가한 결과, 첨가시료는 무첨가시료에 비하여 효과적인 안토시아닌 함량감소에 대한 억제효과를 나타내지 못하였으며, 온도 의존적으로 감소가 일어났다. 이러한 결과는 pH 안정성에서 나타난 결과에서와 같이 citric acid 첨가로 pH를 7이상에서 7 이하로 낮추는 경우라면 효과적이지만 아로니아 juice의 pH가 이미 pH 3 수준이므로 citric acid 첨가에 따른 pH의 변동이 미미하여 분해억제효과를 나타내지는 못한 것으로 생각된다. 아로니아 착즙액 복합제품에서는 다른



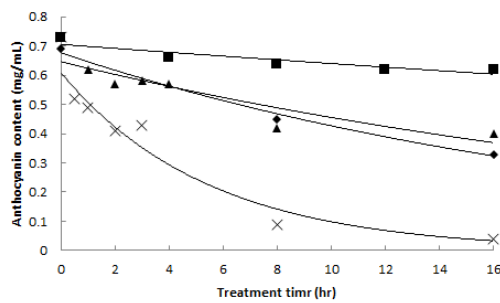


Fig. 7. Total change in anthocyanins according to temperature and citric acid added to the aronia solution.

◆, control; ■, 50 mmol citric acid is added at 40°C; ▲, 50 mmol citric acid is added at 65°C; ×, 50 mmol citric acid is added at 85°C.

혼합물로 인하여 pH 7이상으로 변할 경우에는 citric acid 첨가로 pH를 6이하로 낮추어 효과를 낼 수 있을 것으로 추측된다 (Hwang and Ki, 2013).

## 적 요

식품의 가공 시 농축, 건조, 살균 등을 목적으로 가열공정이 필수적으로 요구된다. 또한 다양한 원료가 혼합될 때 원료 본연의 pH는 타 혼합원료의 영향으로 변화되게 된다. 본 연구는 아로니아의 가공조건에 따른 안토시아닌의 함량감소에 영향을 미치는 인자인 온도, pH, 가온시간, 수분함량 및 citric acid 첨가 등에 따른 안토시아닌 함량감소 억제효과를 검토하였다. 가공 공정에서 안토시아닌 함량을 감소시키는 요인으로는 pH, 온도, 가온시간, 수분함량이 가장 영향을 주었다. 아로니아에 함유된 안토시아닌은 산성에서 안정하다고 보고된 바가 있으나, 수분함량 9%이하의 분말의 경우 pH 6이하에서는, 가열온도와 시간에 따른 안토시아닌 함량감소가 고수분함량 시료에 비하여 적었다. 가열온도에 따른 총 안토시아닌 함량변화는 40°C이하에서는 안정한 편이나, 40°C 이상 60°C는 감소속도가 서서히 증가하고, 60°C 이상에서 급격하게 감소속도가 증가되었다. 일반적으로 사용하는 열풍순환건조기를 이용한 건조에서 건조효율을 참작한 적정최저온도라 할 수 있는 65°C에서 수분함량 9%의 아로니아 분말은 40시간 가열처리로 50%가 소실되었다. 이러한 결과는 아로니아를 건조할 때 유효성분인 안토시아닌의 감소를 억제하기 위하여 가열온도를 40°C 이상에서 장시간 건조하지 않아야 함을 나타낸다. Juice 상태의 65°C 수용액 중에서는 10시간 만에 50%가 감소되었으며, juice 상태의 85°C 수용액 중에

서는 4시간만에 50%가 감소되었다. 저수분 함유 조건에서 아로니아 분말에 함유된 안토시아닌의 안정성에 영향을 미치는 것은 온도 및 시간 변수가 가장 큰 요인이며, 이러한 요인은 아로니아 뿐만 아니라 안토시아닌을 함유하는 과일류에 공통으로 적용될 것으로 생각된다. 본 연구는 아로니아에 함유된 안토시아닌의 함량을 다양한 방법을 이용하여 분석하였다. 총 안토시아닌 분석은 이전부터 사용하던 UV-VIS 분광광도계를 이용하는 방법을 사용하였으며, 이 방법은 최근 방법인 LC-MS/MS 분석법에 비하여 신속하다는 장점은 있지만 정확도가 떨어지는 것으로 사료된다. 특히 안토시아닌 종류(Cyanidin-3-Galactoside, Cyanidin-3-Glucoside, C3-Arabinoside)별 함량의 구분도 불가능하다. 이러한 분석의 어려움으로 2013년, 2015년 특허(Jang and Park *et al.*, 2013; Lee and Jung *et al.*, 2015)에서도 아로니아에 함유된 주종 안토시아닌으로 Cyanidin-3-glucoside를 제시하고 있으며, 본 연구에서는 LC-MS/MS 분석결과 아로니아에 함유된 주종 안토시아닌은 Cyanidin-3-galactoside인 것으로 확인되었다.

## References

- Bridle, P. and C.F. Timberlake. 1997. Anthocyanin as natural food coloursselected aspects. *Food Chem.* 58:103-109.
- Cho, S.B., H.J. Kim, J.I. Yoon and H.S. Chun. 2003. Kinetic study on the color deterioration of crude anthocyanin extract from *Schizandra* fruit. *Korean J. Food Sci Technol.* 35:23-27 (in Korean).
- Chung, K.W., Y.H. Joo and D.J. Lee. 2004. Content and color difference of anthocyanin by different storage periods in seed coats of black soybean [*Glycine max* (L) Merr]. *Kor J. Int Agric.* 16:196-199 (in Korean).
- Degenhardt, A., H. Knapp and P. Winterhalter. 2000. Separation and purification of anthocyanins by high-speed countercurrent chromatography and screening for antioxidant activity. *J. Agr Food Chem.* 48:338-343.
- Durge, A.V., S. Sarkar and R.S. Singhal. 2013. Stability of anthocyanins as preextrusion colouring of rice extrudates. *Food Res Int.* 50:641-646.
- Francis, F.J. 1989. Food colorants: Anthocyanins. *Crit Rev. Food Sci.* 28:273-314.
- Giusti, M.M. and R.E. Wrolstad. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *In Handbook of Food Analytical Chemistry.* John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (USA). pp. 19-31.

- Heier, A., W. Blaas, A. Droß and R. Wittkowski. 2002. Anthocyanin analysis by HPLC/ESI-MS. *Am J. Enol Viticult.* 53:78-86.
- Hong, J.H., H.S. Chung and K.S. Youn. 2002. Storage stability of anthocyanin pigment isolated from a wasted grape peels. *Korean J. Food Preserv.* 9:327-331 (in Korean).
- Hwang, E.S. and K.N. Ki. 2013. Stability of the anthocyanin pigment extracted from aronia (*Aronia melanocarpa*). *Korean J. Food Sci Technol.* 45(4):416-421 (in Korean).
- Jang, B.G. and J.E. Park. 2013. Pharmaceutical composition comprising an extract of chokeberry for preventing and treating arteriosclerosis and hypertension. Korea Patent 10-1246694. (in Korean).
- Jekobek, L., M. Drenjancevic, V. Jukic and M. Seruga. 2012. Phenolic acids, flavonoids, anthocyanins and antiradical activity of “Nero”, “Viking”, “Galicianka” and wild chokeberries. *Sci Hortic-Amsterdam* 147:56-63.
- Kang, C.S., S.J. Ma, W.D. Cho and J.M. Kim. 2003. Stability of anthocyanin pigment extracted from mulberry fruit. *J. Korean Soc. Food Sci Nutr.* 32:960-964 (in Korean).
- Ku, K.M., S.K. Kim and Y.H. Kang. 2009. Antioxidant activity and functional components of corn skik (*Zea mays* L.). *Korean J. Plant Res.* 22(4):323-329 (in Korean).
- Kulling, S.E. and H.M. Rawel. 2008. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*)-A review on the characteristic components and potential health effects. *Planta Med.* 74:1625-1634.
- Lee, B.Y. and O.S. Jung. 2015. Manufacturing Process for Rice Syrup by Added C3G Ingredient. Korea Patent 10-150788 (in Korean).
- Lee, H.H., J.W. Lee and J.W. Rhim. 2000. Characteristics of anthocyanins from various fruits and vegetables. *Korean J. Postharvest Sci Technol.* 7:285-290 (in Korean).
- Lee, H.J., E.Y. Choi, Y.J. Sim, O.S. Kim, H.J. Yoo, W.N. Do and Y.H. Kim. 2009. Anthocyanin-contents and pigment stability of black soybean by different extract condition and stabilize. *Korean J. Food Nutr.* 22:150-157 (in Korean).
- Lee, S.H., S.K. Kim, E.Y. Hong, S.H. Chun, I.C. Son and D.I. Kim. 2014. Effect of harvest time on the several phenolic compounds and fruit quality of grape cultivars. *Korean J. Plant Res.* 27(2):119-124 (in Korean).
- Malik, M., C. Zhao, S. Norberta, M. Guisti, M. Moyer, P.M. Magnuson and A. Bernadene. 2003. Anthocyanin-rich extract from *Aronia melanocarpa* E. induces a cell cycle block in colon cancer but not normal colonic cells. *Nutr Cancer.* 46:186-196.
- Markakis, P. 1974. Anthocyanins and their stability in foods. *Crit Rev Food Sci.* 4:437-456.
- Park, J.S., J.O. Bae, B.W. Chung, M.Y. Jung and D.S. Choi. 2011. Degradation kinetics of anthocyanin pigment solutions from purple-fleshed sweet potato cultivars. *Korean J. Food & Nutr.* 24: 559-566 (in Korean).
- Park, Y.J., H.J. Kim and B.G. Heo. 2006. Stability of anthocyanin pigment extracted from *Begonia semperflorens* ‘Red’ with ethanol. *Flower Res J.* 14:203-210 (in Korean).
- Skoczyńska, A., Jędrychowska, I., Poręba, R., AffelskaJercha, A., Turczyn, B., Wojakowska, A. and R. Andrzejak. 2007. Influence of chokeberry juice on arterial blood pressure and lipid parameters in men with mild hypercholesterolemia. *Pharmacol Rep.* 59(1):177-182.
- Sun, C., Y. Zheng, Q. Chen, X. Tang, M. Jiang, J. Zhang, X. Li and K. Chen. 2012. Purification and anti-tumor activity of cyanidin-3-O-glucoside from Chinese bayberry fruit. *Food Chem.* 131:1287-1294.
- Valcheva-Kuzmanova, S.V. and A. Belcheva. 2006. Current knowledge of *Aronia melanocarpa* as a medicinal plant. *Folia Med.* 48:11-17.
- Wang, D., T. Zou, Y. Yang, X. Yan and W. Ling. 2011. C3-Glu with the aid of its metabolite protocatechuic acid, reduces monocyte infiltration in apolipoprotein E-deficient mice. *Biochem Pharmacol.* 82:713-719.
- Wang, H., G. Cao and R.L. Prior. 1997. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *J. Agr Food Chem.* 45:304-309.
- Won, J.Y., H.S. Shin, Y.J. Oh, H.D. Han, K.S. Kim, S.W. Oh and D.I. Kim. 2017. Comparison of quality and cell enlargement of ‘Nero’ black chokeberry fruits according to different soil water conditions. *Korean J. Plant Res.* 30(1):88-95 (in Korean).
- Wu, X., L. Gu, R.L. Prior and S. McKay. 2004. Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of Rives, *Aronia* and *Sambucus* and their antioxidant capacity. *J. Agr Food Chem.* 52:7846-7856.
- Yang, H.C., J.M. Lee and K.B. Song. 1982. Anthocyanins in cultured Omija (*Schizandrae chinensis* Baillon) and its stability. *J. Korean Agric Chem Soc.* 25:35-43 (in Korean).
- Yoon, J.M., M.H. Cho, T.R. Hahn, Y.S. Paik and H.H. Yoon. 1997. Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Korean J. Food Sci Technol.* 29:211-217 (in Korean).

(Received 24 November 2016 ; Revised 6 January 2017 ; Accepted 7 April 2017)