

Anthocyanin의 Metal Complex 形成에 關한 研究

金香淑·安承堯

서울대학교 家政大學 食品營養學科

(1977년 12월 3일 수리)

Studies on the Formation of Anthocyanin Metal Complex

Hyang-Sook Kim, Seung-Yo Ahn

Dept. of Food and Nutrition, College of Home Economics, Seoul National University.

(Received Dec. 3 1977)

ABSTRACT

The Fe complex formation of cyanidin-3-glucoside in acetate buffer solution (pH 1.7~6.0) was investigated spectrophotometrically.

Two different complexes were formed from cyanidin-3-glucoside and Fe^{3+} , which had the absorption maximum at 543nm in the pH range 3.0~4.0 and at 570nm in the pH range 5.0~6.0 respectively. The molar ratio of the complex formed in the lower pH range was appeared to be 1:1, whereas that of the complex formed in the upper pH range was not able to be determined definitely.

Among several organic acids examined, citric acid has shown the marked inhibitory effect on the Fe-anthocyanin complex formation.

I. 緒 論

植物의 꽃이나 果實에 널리 分布되어 있는 anthocyanin 色素는 溶液의 pH에 대해서 매우 敏感하여 낮은 pH에서는 安定하지만 pH 4~6의 範圍에서는 急激하게 變化되어 거의 無色으로 된다.¹⁾ Wrolstad 等은²⁾ 冷凍된 딸기의 色을 維持하려면 pH가 3.5 이하로 되어야 한다고 보고하였다. 그러나 꽃잎 中에서는 높은 pH(4~6)에서도 安定한데 이것은 anthocyanin이 金屬 및 다른 flavonoid와 complex를 形成하기 때문이다.^{3,4,5)} Bayer 等⁶⁾은 aglycone의 B ring에 o-hydroxyl group을 가지고 있는 anthocyanin만이 金屬 complex를 형성하고 Fe^{3+} , Al^{3+} 등 金屬이온과는 分子比를 달리하는 몇 가지 complex를 형성한다는 것을 밝힌 바 있다. 또한 Teeling 等⁷⁾은 통조림된 blueberry syrup에서 이와

비슷한 complex를 分離하였다.

통조림된 배와 복숭아에 붉은색 또는 赤紫色의 斑點이 생기는 것이 觀察되었는데, 이것은 통으로부터 나온 Sn^{++} 과 果實內의 anthocyanin이 complex를 形成한 것이라고 報告하였다.^{7,8,9)} Sn^{++} 이 통조림된 果實의 酸性 pH 範圍에서 anthocyanin, flavonol 및 catechol 등의 polyphenol類와 chelate를 形成한다는 것은 일찍부터 알려져 왔다.¹⁰⁾

한편, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ 등의 金屬鹽이, anthocyanin이 많이 含有되어 있는 딸기類의 加工貯藏食品에 있어서 色을 安定化시킨다는 報告가 있고^{11,12)} Starr 等은 cranberry juice cocktail의 色과 色素 含量에 미치는 여러 가지 金屬 이온의 效果에 대해서 研究하였다.¹³⁾ Wrolstad¹⁴⁾ 等은 딸기 puree의 色이 Sn^{++} , Sn^{4+} 및 Al^{3+} 에 의하여 安定化되는데, 이것은 딸기의 種類에 따라서 少量 들어 있는 cyanidin-3-glucoside가 이들 金屬이온과

complex를 形成하기 때문이라고 報告하였다.

Anthocyanin을 含有하는 果實이나 菜蔬의 色이 加工過程이나 貯藏中에 使用되는 金屬容器로부터 汚染되거나 물로부터 汚染된 金屬이온들에 의하여 影響을 받는다는 많은 研究結果가 報告되고 있지만, anthocyanin의 metal complex 形成이 溶液의 pH에 의하여 어떻게 影響을 받는지는 그렇게 많이 研究된 바가 없다. Somaatmadja等¹⁵⁾은 malvidin-3-monoglucoside의 Cu^{++} chelate에 있어서 色素 : 金屬의 molar ratio는 pH에 따라서 달라진다고 報告하였고, Asen等¹⁶⁾은 Al-cyanidin-3-glucoside complex의 可視部 吸收 spectrum과 色에 對한 pH의 影響에 대하여 報告하였다.

本 研究에서는 溶液의 pH가 anthocyanin의 metal complex 形成에 미치는 影響을 밝히기 위하여, $FeCl_3$ 와 cyanidin-3-monoglucoside를 pH 1.7~6.0 範圍의 acetate buffer 溶液에서 反應시켜 얻은 可視部 吸收 spectrum을 檢討 分析하였다. 그리고, 이에 부가하여 몇 가지 有機酸들의 metal-anthocyanin complex 形成에 미치는 效果에 對하여 試驗하였다.

II. 實驗材料 및 方法

1. Cyanidin-3-monoglucoside의 抽出

Cyanidin-3-monoglucoside와 delphinidin-3-monoglucoside, 2種의 anthocyanin을 含有하는 검은콩(*Glycine ussuriensis* Regel et Maark)¹⁷⁾으로부터 分離된 種皮를 10배량의 1.0% HCl-methanol에 一液 浸漬한 후, waring blender로 5分間 磨碎하고, Büchner 깔대기를 通하여 吸引濾過하였다. 殘渣를 1.0% HCl-methanol에 다시 15分間 浸漬하였다가 吸引濾過하였다. 이 操作을 色素가 完全히 抽出될 때까지 반복하였다. 濾過液을 모두 합하여 40°C에서 rotary evaporator로 減壓濃縮하여 methanol을 完全히 除去한 후, 이온交換樹脂管을 通過시키기 위하여 水溶液으로 만들었다.

抽出液中の 有機酸, 糖類 등을 除去하기 위하여 使用된 弱陽이온交換樹脂는 Amberlite IRC-50(Rhom and Hass社 제품)으로서, 4cm×40cm의 管에 充填하고, 使用前에 5% HCl 水溶液 500ml를 注入하여 H^+ 型으로 만들었다.

濃縮된 色素의 水溶液을 이온交換樹脂管에 注入시켜 色素를 吸着시킨 후, 蒸溜水를 流下시켜 流出液이 無色으로 될 때까지 씻었다. 다음에 0.5% HCl-ethanol 250ml를 注入하여 色素를 溶出시켰다.

이 色素溶出液을 40°C에서 rotary evaporator로 減壓濃縮하여 소량의 0.5% HCl-methanol에 녹여 0°C에 貯藏하였다.

2. Cyanidin-3-monoglucoside의 分離 및 精製

抽出된 色素는 cyanidin-3-monoglucoside와 delphinidin-3-monoglucoside의 混合物이므로 이를 分離하기 위하여 위의 色素液을 30cm×30cm 크기의 Whatman No. 3MM 濾過紙에 帶狀으로 칠하고 formic acid-conc. HCl-water(5:2:3)의 溶媒로 展開 分離시켰다. 分離된 cyanidin-3-monoglucoside 色素帶를 오려서 0.3% HCl-methanol로 抽出하여 減壓濃縮하였다. 이 色素를 더욱 精製하기 위하여 acetic acid-water-conc. HCl(15:82:3)을 展開溶媒로 하여 다시 chromatography 分離한 후 進한 色素部分을 오려서 0.3% HCl-methanol로 여러번 抽出하였다.

이 抽出液을 40°C에서 rotary evaporator로 減壓濃縮하고, 여기에 過量的 ethyl ether를 넣어서 色素를 沈澱시켰다. 30分間 放置한 후 ether를 따라내고 沈澱物을 ethyl ether로 2~3회 씻은 후 室溫에서 乾燥시켜, 다시 오산화인이 든 desiccator에서 乾燥시켜서 cyanidin-3-monoglucoside의 結晶을 얻었다.

3. Cyanidin-3-monoglucoside의 molar absorptivity 測定

앞에서 얻은 結晶 0.0331g을 100ml의 0.1% aq. HCl에 녹여서 色素 stock solution을 만들었다. 이 stock solution에서 4ml를 취하여 0.1% aq. HCl에 50ml가 되도록 稀釋하여(12.5배 稀釋) 可視部 吸收 spectrum을 얻고 吸收極大波長인 510nm에서의 absorbance를 測定하여 molar absorptivity를 計算하였다.

Stock solution은 0°C에 貯藏해 두고 使用하였으며 稀釋溶液을 만들어 使用할 때마다, absorbance를 測定하여 앞에서 測定한 molar absorptivity를 利用하여 正確한 濃度を 計算하였다.

4. Fe^{3+} -cyanidin-3-monoglucoside complex의 分光學的 分析

1) pH變化에 따른 complex의 吸收極大波長の 變化

0.1% aq. HCl과 0.05M sodium acetate를 混合하여 pH meter (TOA Electronics Ltd., Digital pH meter model HM-20B)로 pH를 測定하여 pH 1.7~6.0 범위의 여러 가지의 buffer 溶液을 만들었다.

Metal solution은 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 1%의 水溶液으로 만든 다음 各 pH의 buffer 溶液에 色素 stock solution보다 2.5배 높은 濃度로 稀釋하였다.

各 pH의 metal solution 2ml를 試驗管에 취하고 같은 pH의 buffer 溶液 2.6ml를 넣은 다음 色素 溶液 0.4ml를 加하여 色素:金屬의 比率이 1:2가 되도록 섞어서 혼든 다음, 色의 變化를 觀察하고 즉시 自動記錄 spectrophotometer(Shimadzu UV 200)로 可視部 吸收 spectrum을 求하였다. 이와 並行하여 같은 pH에서 같은 濃度의 色素 溶液을 만들어 역시 可視部 吸收 spectrum을 求하여 吸收 極大波長의 移動을 觀察하였다.

2) anthocyanin- Fe^{3+} complex의 molar ratio

앞에서 만든 metal solution을 여러 試驗管에 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0...ml 넣은 후에 0.4ml의 色素 stock solution을 넣어서 色素:金屬의 比가 각기 다른 sample을 만들어 吸收 極大波長에서 1分間隔으로 10分間 optical density를 測定하였다.

5. 有機酸의 anthocyanin- Fe^{3+} complex 形成에 미치는 效果

citric acid, oxalic acid, malonic acid, tartaric acid 등의 anthocyanin- Fe^{3+} complex 形成에 對한 阻害 效果를 試驗하기 위하여 安定한 complex가 形成되는 pH 5.0~6.0 範圍에서 色素:金屬의 比率을 1:2가 되도록 하고 위의 有機酸들을 金屬의 濃度의 2배가 되도록 各各 加하여 可視部 吸收 spectrum을 求하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. Cyanidin-3-monoglucoside의 molar absorptivity

Cyanidin-3-monoglucoside 0.0331g을 0.1% aq. HCl에 녹인 溶液을 12.5배 稀釋하여 만든 色素 溶液($5.2 \times 10^{-5}\text{M}$)의 吸收 極大波長은 510nm이었다. 그리고 이 溶液의 absorbance는 0.882이므로 molar absorptivity(E_{max})는 1.7×10^4 이었다. 本實驗에서 얻어진 molar absorptivity의 값은 文獻¹⁸⁾에 報告된 alcohol 溶液에서의 값보다 훨씬 적었다. 色素 溶液은 貯藏 期間이 經過함에 따라 濃度가 減少하였는데, 調製한 直後에는 $E_{\text{max}} 5.2 \times 10^{-5}\text{M}$ 이었던 것이 10日後에는 $4.8 \times 10^{-5}\text{M}$ 로 감소되었다.

2. pH變化에 따른 complex의 吸收 極大波長의 變化

여러 가지 pH에서 過量의 金屬이온 존재하에 complex가 形成될 수 있도록 色素와 金屬이온의 比率을 1:2로 混合反應시켜 얻어진 spectral data를 Table 1에 들었다. 그리고 pH에 따른 complex의 吸收 極大波長의 變化를 Fig. 1에 들었다. anthocyanin과 Fe^{3+} complex의 吸收 極大波長은 Fig. 1에서와 같이 溶液의 pH에 의하여 크게 影響을 받는다 는 것을 알 수 있다. 특히 pH 3.0~4.0의 範圍와 pH 5.0~6.0의 範圍에서 形成된 complex들은 吸收

Table 1. Effect of pH on the λ_{max} of cyanidin-3-glucoside and Fe-cyanidin-3-glucoside complex and the color change of Fe-cyanidin-3-glucoside complex in the pH range between 1.7 and 5.9

pH	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$		color of complex	
	pigment	complex*	immediately after reaction	after standing overnight
5.0~5.9	540	570	bule	blue(pptd)***
4.6~4.8	528~535	560~565	bule	blue(pptd)
4.3~4.5	520~528	545~555	bluish violet	blue(pptd)
4.0~4.1	518	543	violet	blue(pptd)
3.2~3.8	512~515	543	violet	pale bluish violet(not pptd)
2.8~3.0	510~511	540~542	purplish violet	pale red(not pptd)
2.1~2.6	510	523~538	purple	pale red(not pptd)
1.7**~1.9	510	513~518	reddish purple	pale red(not pptd)

*anthocyanin:metal=1:2

**the pH value of 0.1% aq. HCl

***precipitated

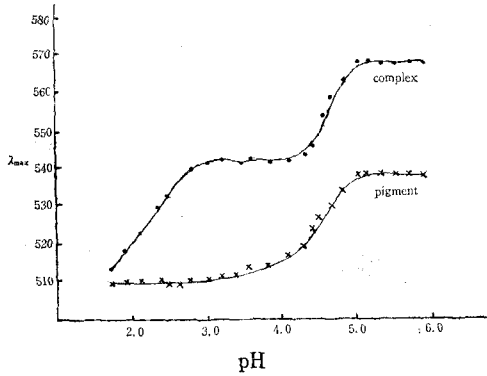


Fig. 1. Effect of pH on the λ_{max} of cyanidin-3-glucoside and Fe-cyanidin-3-glucoside complex (anthocyanin: metal=1 : 2)

極大波長 및 색이 다른 것으로 보아 적어도 2가지의 complex가 形成될 것이라는 점을 알 수 있다. Asen等¹⁶⁾도 pH의 差異에 따라 Al-cyanidin-3-glucoside complex의 吸收極大波長이 變換을 觀察하였으나 한 가지 complex만이 形成된다고 하였다.

pH 1.7~3.0의 範圍에서는 Fe^{3+} , anthocyanin 混合溶液의 吸收極大波長이 pH가 증가함에 따라 長

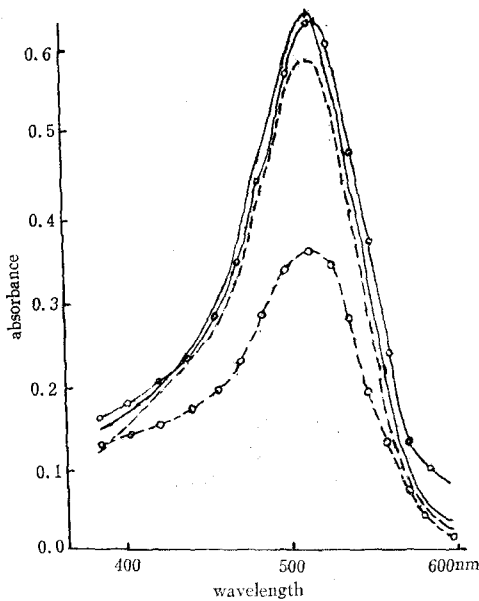


Fig. 2. Visible absorption spectra of Fe-cyanidin-3-glucoside complex and cyanidin-3-glucoside(pigment) at pH 1.7.

○—○ complex immediately after reaction.
 pigment after standing overnight
 ○—○ complex after standing overnight
 — pigment

波長쪽으로 移動되었다(Fig. 2,3). 이 현상은 낮은 pH에서 anthocyanin分子의 ring hydroxyl group의 解離가 억제되기 때문인 것으로 해석된다.

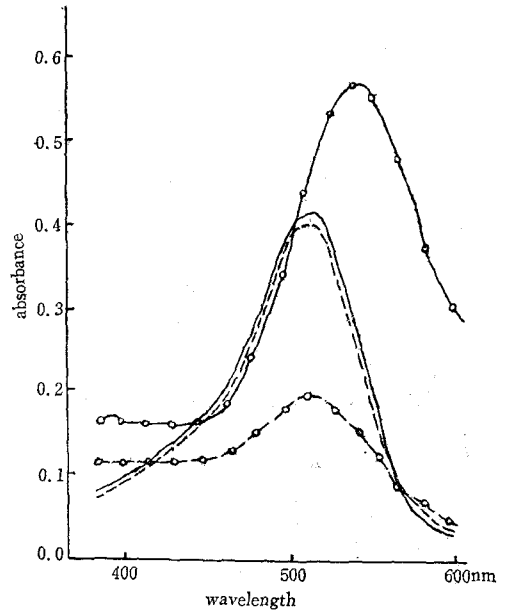


Fig. 3. Visible absorption spectra of Fe-cyanidin-3-glucoside complex and cyanidin-3-glucoside(pigment) at pH 2.8.

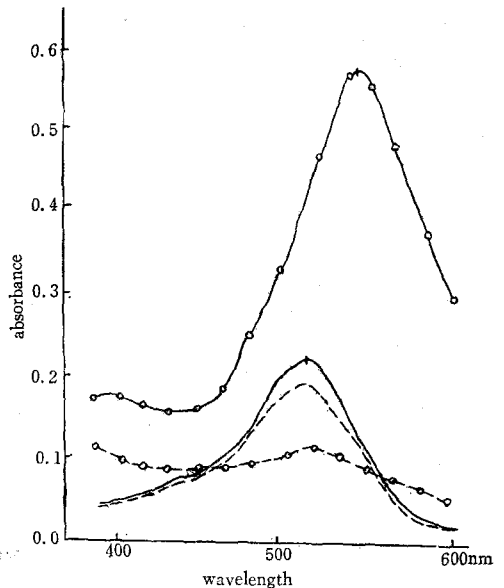


Fig. 4. Visible absorption spectra of Fe-cyanidin-3-glucoside complex and cyanidin-3-glucoside(pigment) at pH 3.4.

pH 3.0 以下에서는 Fe^{3+} 과 cyanidin-3-glucoside 를 혼합한 직후에 자주색 또는 보라색의 complex 가 形成되지만 放置時間이 經過함에 따라 形成된 complex가 파괴되기 때문에 溶液의 吸收極大波長은 短波長쪽으로 移動하여 순수한 色素溶液의 吸收極大波長과 같게 되었으며 또 放置된 溶液의 吸光度도 크게 減少되었다. 그러나 spectrum의 모양과 吸收極大波長은 色素溶液의 spectrum과 同一하였다.

pH3.0~4.0의 範圍에서 形成된 complex는 543 nm에 吸收極大波長을 갖는 것으로 보아 어떤 한 가지 形態의 complex가 優勢하게 形成된다는 것을 알 수 있다(Fig. 1). Fig. 4에 提示되어 있는 色素와 complex의 可視部 吸收 spectrum을 보면, 色素自體의 absorbance가 pH3.0以下에서보다 顯著히 減少되었음을 알 수 있다. 그러나 Fe^{3+} 과 反應하면 吸收極大波長이 543nm로 移動되면서 absorbance가 크게 增加되었다. 反應直後에는 진한 보라색으로 되나 하루 밤 放置하면 complex의 沈澱으로 인하여 溶液은 흐린 靑紫色으로 되었다. pH3.0~4.0의 範圍에서는 거의 大部分의 色素分子가 complex 形成에 參與하는 것 같다.

pH4~6 範圍에서는 pH가 높아짐에 따라, complex의 溶解도가 낮아서 곧 沈澱으로 가라앉았다. 그리고, pH가 높아짐에 따라 색은 보라색에서 푸른색으로 變하며, 吸收極大波長이 pH4.6에서 5.0 사이의 中間단계를 거쳐 543nm로부터 570nm로 移動되었다. (Fig. 1)

pH4.0부터 Fe-anthocyanin 混合溶液의 spectrum

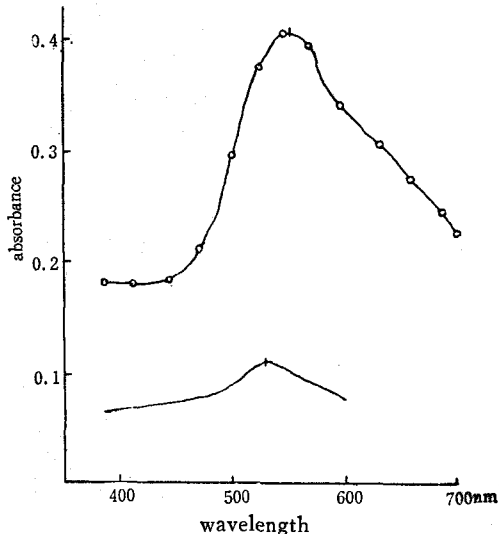


Fig. 5. Visible absorption spectra of Fe-cyanidin-3-glucoside complex and cyanidin-3-glucoside(pigment) at pH 4.6.

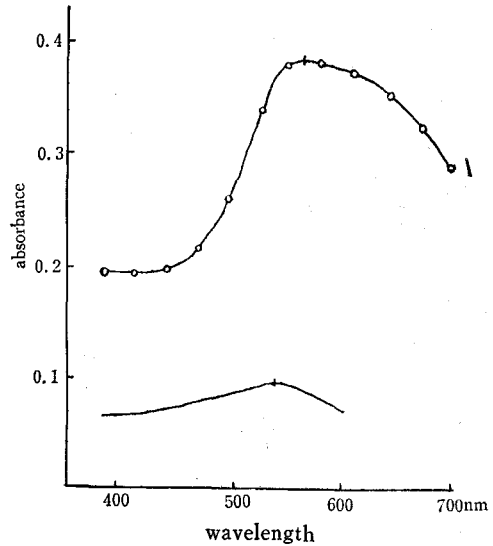


Fig. 6. Visible absorption spectra of Fe-cyanidin-3-glucoside complex and cyanidin-3-glucoside(pigment) at pH 4.8.

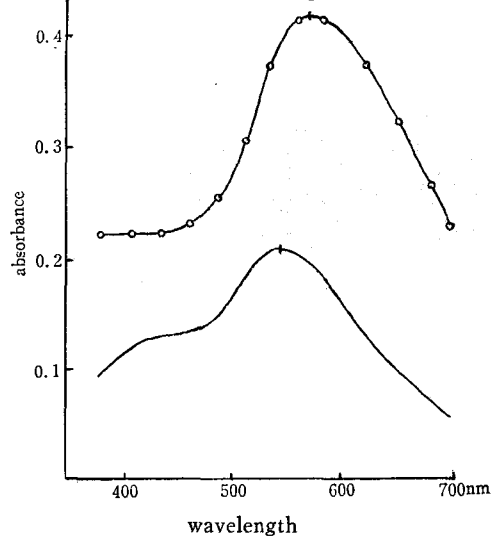
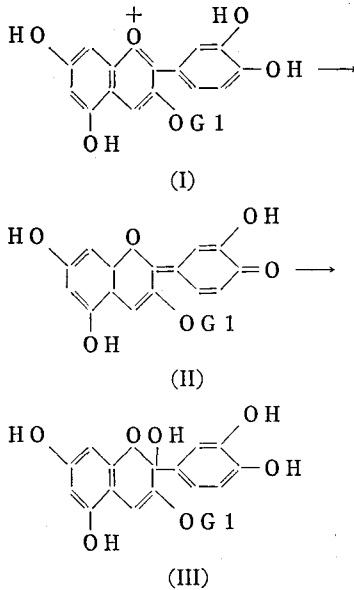


Fig. 7. Visible absorption spectra of Fe-cyanidin-3-glucoside complex and cyanidin-3-glucoside(pigment) at pH 5.8.

은 Fig. 5, 6, 7에서와 같이 600~650nm 사이에 shoulder가 出現하기 시작하여 pH5.0에 이르게 되면 평평한 spectrum으로 變하였다. 그리고, pH가 더 높아지면 shoulder는 차츰 사라지기 시작하였다. 이와 같은 事實은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH 4.0에서 5.0사이의 吸收極大波長 543nm의 complex로부터 570nm의 complex로 轉換되는 pH 範圍라고 할 수 있으며, 이때 600~650nm에 吸收極大를 갖는 intermediate를 거치는 것으로 解釋된다.

pH 변화에 따라, 形成되는 complex의 吸收極大波長이 變하는 것은 溶液의 pH에 따라 anthocyanin 分子의 構造가 變하기 때문이라고 解釋된다. Fig. 2, 3, 4와 같이 色素의 absorbance는 pH가 높아짐에 따라 減小되는데 이것은 Jurd¹⁹⁾의 研究報告에서와 같이 flavylium cation으로부터 無色の carbinol base로 轉換되기 때문이라고 생각된다. pH3.0~4.0와 pH5.0~6.0에서 形成된 두가지 complex들의 吸收極大波長의 차이는 두 pH 영역에서 anthocyanin 分子가 다른 구조를 갖기 때문에 초래되는 것으로 해석된다. Jurd¹⁹⁾에 의하면 3위치에 있는 hydroxyl group에 糖이 結合된 anthocyanin (I)은 溶液의 pH가 증가함에 따라 無色の carbinol base(III)로 轉換率이 증가하며, 이러한 形態로 되려면 anthocyanin은 不安定한 anhydro base form (II)을 거치게 된다. Bayer等⁵⁾에 의하면 이러한 anhydro base form으로 metal과 complex를 形成한다고 하였다.



따라서, 위의 3가지 形態의 構造들간의 平衡常數 및 平衡에 到達하는 時間, 그리고 complex形成 反應의 速度 등이 anthocyanin-metal complex形成 反應의 mechanism과 kinetics에 影響을 주는 重要な 要因들이 될 것이라고 생각된다.

Flavylium cation과 carbinol base와의 平衡常數는 溶液의 pH에 의하여 크게 左右되며 그에 따라 metal ion과 complex를 形成할 때 反應物의 量이 變化되어 反應速度에 影響을 미칠 것이라고 생각된다. 또한 金屬과 anthocyanin 色素의 反應速度 自體도 pH에 따라 달라질 수 있다고 생각된다. 이

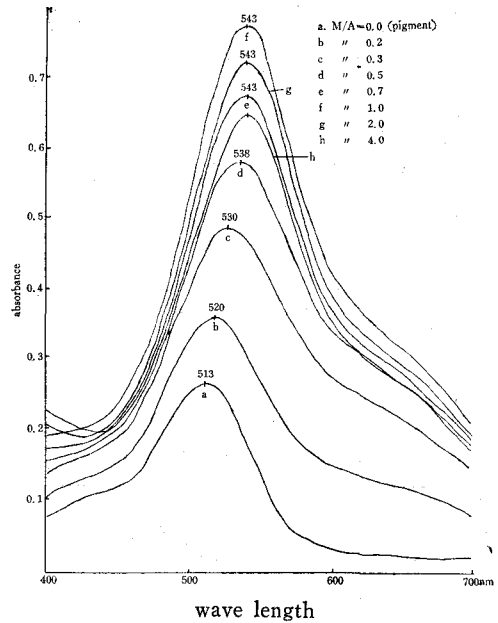


Fig. 8. Changes in the visible absorption spectrum of Fe-cyandin-3-glucoside complex depending on the molar ratio of metal to anthocyanin at pH 3.6.

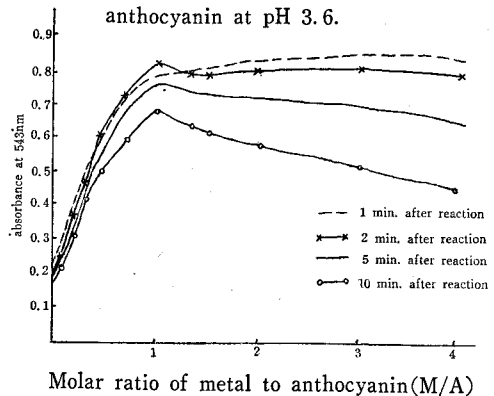


Fig. 9. Changes in the absorbance of Fe-cyandin-3-glucoside complex at 543nm depending on the molar ratio of metal to anthocyanin at pH3.6 (Anthocyanin concentration: $5.8 \times 10^{-5}M$ in acetate buffer of pH 3.6)

와 같은 여러 因子들이 關여하는 complex 形成의 反應 mechanism과 kinetics에 對하여 明確하게 糾明하는 것은 매우 복잡하다.

3. Fe-anthocyanin complex의 molar ratio

543nm에 吸收極大波長을 갖는 complex가 形成되는 pH領域에서 色素의 濃度를 일정하게 하고 Fe^{3+} 의 量을 變化시키면서 混合시킨 溶液의 spectrum들을 Fig.8에 들었다. 金屬이온의 濃度가 높을수록 complex의 形成 反應速度는 크나 金屬이온의

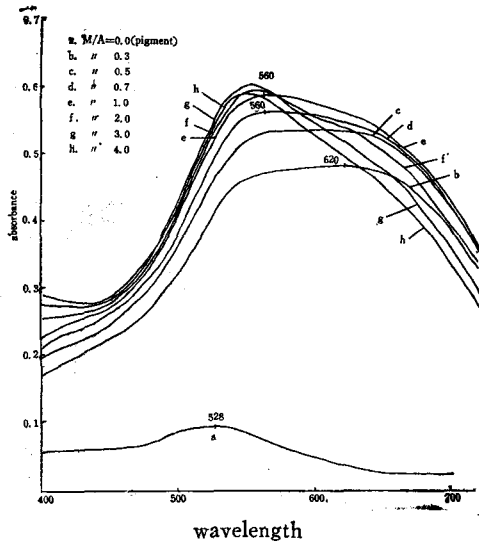


Fig. 10. Changes in the visible absorption spectrum of Fe-cyanidin-3-glucoside complex depending on the molar ratio of metal to anthocyanin at pH 4.6.

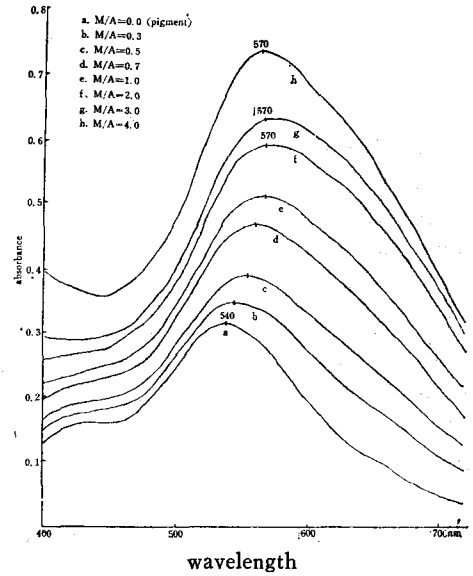


Fig. 12. Changes in the visible absorption spectrum of Fe-cyanidin-3-glucoside complex depending on the molar ratio of metal to anthocyanin at pH 5.5.

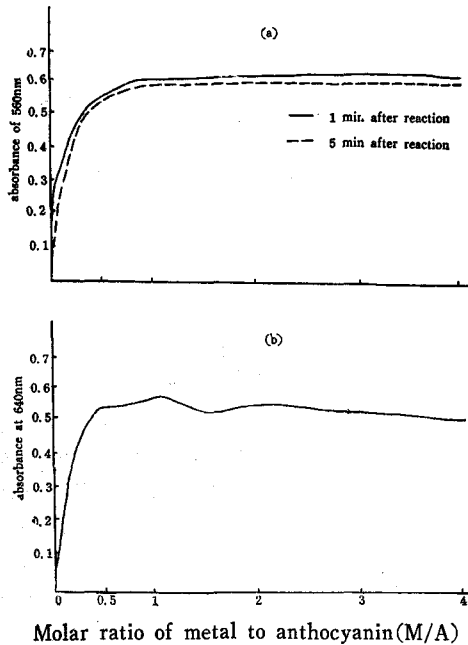


Fig. 11. Changes in the absorbance of Fe-cyanidin-3-glucoside complex at 560nm(a), and 640nm(b), depending on the molar ratio of metal to anthocyanin at pH 4.6 (anthocyanin concentration: $5.8 \times 10^{-5}M$ in acetate buffer of pH4.6).

濃도가 낮을 때에도 혼합후 2분이 경과되면 最大 absorbance에 도달되었다. Fig. 8은 反應後 2분부터 6분사이에 測定한 anthocyanin- Fe^{3+} 의 molar ratio

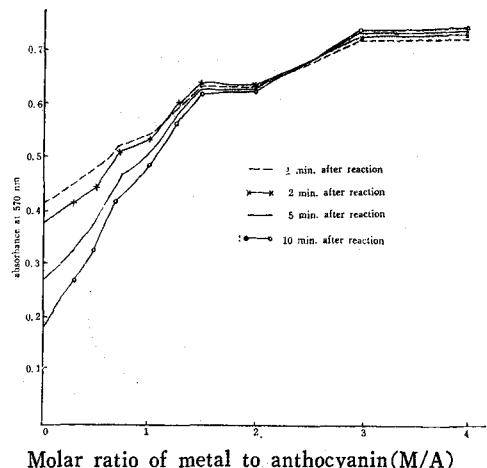


Fig. 13. Changes in the absorbance of Fe-cyanidin-3-glucoside complex at 570nm depending on the molar ratio of metal to anthocyanin at pH 5.5 (anthocyanin concentration: $5.8 \times 10^{-5}M$ in acetate buffer of pH 5.5)

를 달리한 溶液의 吸收 spectrum이다. metal/anthocyanin(M/A)의 比가 增加함에 따라 吸收極大波長은 차츰 長波長쪽으로 移動되는데 M/A=1.0부터는 543nm에 머무르는 것을 볼 수 있다. M/A의 比에 따른 吸收極大波長(543nm)에서의 absorbance 變化를 graph로 表示하면 Fig. 9와 같다. 曲線을 보면 molar ratio가 1.0에 이르기전까지는 Fe^{3+} 의

濃도가 증가함에 따라 吸光度가 증가한다. 그러나 molar ratio 1.0以上에서는 Fe^{3+} 의 濃도가 增加하여도 吸光度는 거의 變하지 않고 一定한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 따라서 形成된 complex의 色素:金屬의 比率은 1:1임을 알 수 있다.

Fig. 9에서와같이 反應後 時間이 經過함에 따라 absorbance가 감소하는 것은 形成된 complex가 침전되기 때문이다.

Fig. 1에서 吸收極大波長의 轉換이 일어나는 中間段階 pH4.6에서는 獨特한 形態의 吸收 spectrum 들이 얻어졌다. (Fig. 10) M/A比가 0.3, 0.5, 0.7, 1.0인 경우는 평평한 spectrum이 얻어지는데, 이것은 두 가지의 complex가 共存하기 때문이라고 解釋된다. M/A의 比가 增加함에 따라 640nm에서 吸收는 減小되고, 그와 同時에 560nm에서의 吸收가 增加됨을 볼 수 있다.

560nm와 640nm에서 M/A의 比에 따른 absorbance의 變化를 Fig. 11에 各各 들었다. 이 graph에서 보면 色素:金屬의 比가 1:1인 complex의 吸收極大波長은 약 560nm이고 色素:金屬의 比가 2:1인 complex의 吸收極大波長은 약 640nm임을 알 수 있다. 그리고 M/A가 커지면 1:1 complex가 優勢하게 形成된다는 것을 알 수 있다(Fig. 10).

pH5.0 以上에서 形成된 complex의 吸收極大波長

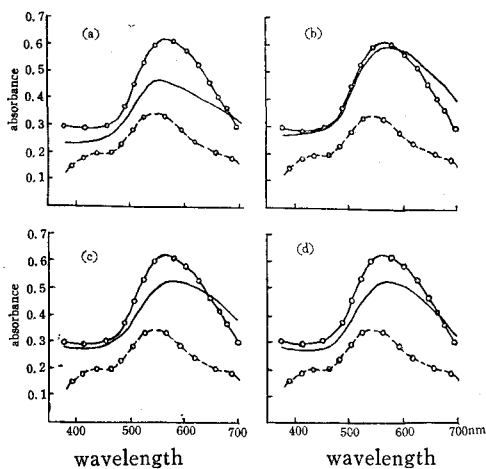


Fig. 14. Effects of organic acids on metal-anthocyanin complex formation at pH 5.7 (a) citric acid, (b) oxalic acid, (c) malonic acid (d) tartaric acid
 cyanidin-3-glucoside(pigment)
 ○—○ Fe-cyanidin-3-glucoside complex (M:A=2:1)
 — complex+organic acid

*Concentration of organic acid added is twice of metal concentration

은 570nm이었으나, 色素와 金屬이온의 molar ratio는 正確하게 測定할 수 없었다(Fig. 12, 13) 높은 pH(5.0以上)에서 形成된 complex의 molar ratio를 測定하기 어려운 것은 anthocyanin의 構造의 變化 및 Fe^{3+} 이온의 化學的인 變化 등이 일어나기 때문이라고 생각된다.

4. 有機酸의 metal-anthocyanin complex 形成에 미치는 效果

Fe-cyanidin-3-glucoside complex 形成에 對한 몇 가지 有機酸의 阻害效果를 試驗해 본 結果 Fig. 14에서 보는 바와 같이 citric acid는 complex 形成을 防害하는 效果가 있으나 oxalic acid, malnic acid, tartaric acid는 아무 影響도 주지 않았다.

IV. 要 約

pH 1.7~6.0範圍의 acetate buffer 溶液中에서 cyanidin-3-glucoside와 Fe^{3+} 이온間에 形成된 complex에 對한 分光學的 試驗을 하였다.

cyanidin-3-glucoside와 Fe^{3+} 이온은 pH3~4 및 5~6 範圍에서 各各 543nm 및 570nm에 吸收極大波長을 갖는 두 가지 complex를 形成하였다. 그리고 pH3~4에서 形成된 complex의 anthocyanin-Fe의 分子比는 1:1임을 確認할 수 있었으나, pH5~6에서는 확실하지 않았다.

試驗한 몇 가지 有機酸들中 citric acid는 Fe-anthocyanin complex 形成에 對하여 현저한 阻害效果를 주었다.

REFERENCES

- Jurd, L.: Some advances in the chemistry of anthocyanin-type plant pigments, *Advances in Food Res. Supp.* 3, edited by C.O. Chichester, p.123, 1972.
- Wrolstad, R.E., Putnam T. P. and Varseveld: G.W. Color quality of frozen strawberries: Effect of anthocyanin, pH, total acidity and ascorbic acid variability, *J. Food Sci.*, 35 458, 1970.
- Bayer, E.: *Naturliche und Synthese Anthocyan-Metal Komplexe*, *Chem. Ber.*, 91 1115, 1958.
- Bayer, E.: *Farbstoffe der roten, violetten und blauen Lupinenbluten*, *Chem. Ber.*, 92 1062,

- 1959.
5. Bayer, E., Nether K. und Egeter H.; Synthese der blauen, im Kornblumen farbstoff enthaltenen Chelate, *Chem. Ber.*, **93** 2871, 1960.
 6. Teeling, C.G. Van, Cansfield P.E. and Gallop R.A.; An anthocyanin complex isolated from the syrup of canned blueberries, *J. Food Sci.*, **36** 1061, 1971.
 7. Quality of canned peaches I; preventing the changes of the anthocyanin color to purple, Chiba Daigaku, Engeigakbu, Gakujutsu Hokoku. No.14, **43** 8, 1966(C.A., 68:21029K)
 8. Luh, B.S., Leonard S.J. and Patal D.S.; Pink discoloration in canned Bartlett Pears, *Food Tech.*, **14** 53, 1960.
 9. Chandler, B.U. and Clegg; K.M. Pink discoloration in canned Pears. I Role of tin in pigment formation, *J. Sci. Fd. Agric.*, **21** 315, 1970.
 10. Keintze, K.; The formation of metal chelates in fruits in tin cans, *Deut. Lebensm. Rundschau.*, **56** 194, 1960. (C.A. 55:2948h)
 11. Sistrunk, W.A. and Cash J.N.; The effect of certain chemicals on the color and polysaccharides of strawberry puree, *Food Tech.*, **24**: 474, 1970.
 12. Andreotti, R., Tomasicchio M. and Castelvetri F.; Use of metal ions to stabilize color in fruit preserves containing anthocyanins, *Ind. Conserve*, **48**(4) 246, 1973. (C.A. 80: 144457d)
 13. Starr, M.S. and Francis; F.J. Effect of metal ions on color and pigment content of cranberry juice cocktail, *J. Food Sci.*, **38** 1043, 1973.
 14. Wrolstad, R.E. and Erlandson J.A.; Effect of metal ions on the color of strawberry puree, *J. Food Sci.*, **38** 460, 1973.
 15. Somaatmadja, D., Powers J.J. and Handy M.K.; Anthocyanins VI. Chelation studies on anthocyanins and other related compounds, *J. Food Sci.*, **29**(5) 655-60, 1964.
 16. Asen, S., Norris K.H. and Stewart R.N.; Absorption spectra and color of aluminium-cyanidin-3-glucoside complexses influenced by pH, *Phytochemistry*, **8** 653, 1961.
 17. Kazuko, Y. and Yoichi, H.; Anthocyanins of black soybean, *Eiyo To Shokuryo*, **22**(6) 367 1969.
 18. Fuleki, T. and Francis F.J.; Quantitative, methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries, *J. Food Sci.*, **33** 72, 1968.
 19. Jurd, L.: Reactions involved in sulfite bleaching of anthocyanins, *J. Food Sci.*, **29** 16, 1964.