

선인장열매 적색색소의 열안정성에 대한 항산화제의 효과

김인환 · 김명희 · 김홍만 · 김영언

한국식품개발연구원

Effect of Antioxidants on the Thermostability of Red Pigment in Prickly Pear

In-Hwan Kim, Myung-Hee Kim, Houn-Man Kim and Young-Eun Kim

Korea Food Research Institute

Abstract

The color stability of betacyanins and effects of antioxidants from *Opuntia dillenii* Haw were determined in the fruit juice at temperature up to 90°C. The absorption maxima of betacyanins occurred between 536 nm and 538 nm. When fruit juice was heated at 90°C for various times, the red color gradually diminished and the absorption maxima slightly shifted toward uv region. The kinetic analysis of the data obtained indicated that the discoloration for betacyanins obeyed first order reaction pattern, when the thermal stability test was performed at 50~90°C. And the rate constant increased from $1.56 \times 10^{-3}/\text{min}$ to $71.91 \times 10^{-3}/\text{min}$ with the half-life decreasing from 444.23 min to 9.64 min. The results also indicated that the thermal stability of pigment decreased with increasing temperature. The energy of activation was 10.94 kcal/mole for the pigment. N-propyl gallate, L-cysteine, and ascorbic acid were added to cactus fruit juice at concentrations of 0.01~0.3% at different temperatures. N-propyl gallate and L-cysteine had a little antioxidant effect on betacyanins stability at 50°C and 70°C, whereas ascorbic acid had a great antioxidant effect with the half-life value of 2 to 10 times to that of the control.

Key words: betacyanins, antioxidant, thermal stability, cactus fruit juice, half-life

서 론

선인장은 건조한 기후에 적응력이 뛰어난 식물로 오랫동안 탄수화물과 비타민의 공급원으로 이용되어 왔고 식수난과 식량난을 겪고있는 사막 여러 국가에서는 기초 식품으로서의 가치를 인정받고 있어 재배가 권장되고 있다. 특히 멕시코나 일본에서는 선인장을 이용한 잼, 젤리, 주스와 같은 가공 식품 개발이 활발히 이루어지고 있다⁽¹⁻³⁾.

제주도에서 재배되고 있는 *Opuntia dillenii* Haw는 중심자목 선인장과에 속하는 식물로 betalains 색소를 함유하는 것으로 알려져 있다. Betalains는 적색의 betacyanins과 황색의 betaxanthins로 분류되며 anthocyanins류의 적색색소와 구별되는 천연적색색소로 알려져 있다⁽⁴⁻⁷⁾. M. Piattelli와 F. Imperato는 선인장과에 속하는 34종 식물에서 적색인 betacyanins의 정성적 분포를 조사하여 가장 많이 존재하는 색소는 betanin과 이의 이성질체인 isobetanin 그리고 phyllocactin과 isophyllocactin이며 이들의 최대흡수파장은 538 nm라고 했다^(6,7).

특히 Peireskioideae와 Opuntioideae에 속하는 종들은 적색 색소 물질 가운데 phyllocactin이 미량이거나 없는 것으로, 즉 적자 색소의 대부분이 betanin과 isobetanin으로 구성되어 있다고 보고하였다⁽⁸⁾.

Betacyanins의 분포는 200 여종의 식물에 제한되어 있으며⁽⁴⁾ 이 색소의 연구는 중심자목 Cneno-podiaceae에 속하는 *Beta vulgaris*(일반명: red beet)에 편중되어 있어 특히 *Opuntia*속 열매(일반명: prickly pear)의 적색 색소인 betacyanins에 관한 연구는 미비한 실정이다.

Opuntia dillenii Haw.는 지구 온난화 현상에 따른 우리나라 남부 지역의 아열대화 가능성과 민간 요법으로 사용되어 오던 선인장의 약리효과로⁽⁹⁾ 인해 재배량이 증가될 가능성이 있고 이에 따라 이 선인장의 열매를 이용한 가공 식품의 개발도 활발할 것으로 생각된다. 본 연구는 선인장의 가공 공정에서 일어날 수 있는 색소의 변화를 중심으로하여 betacyanins의 온도에 따른 안정성과 다양한 항산화제의 효과에 대해 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

선인장은 제주도 한림읍 농원에서 공급 받았으며 4°C 냉장실에서 보관하였다. 열매를 선별하여 깨끗이 수세

Corresponding author: In-Hwan Kim, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyunggi-do 463-420, Korea

하고 chopper 내부에 장착된 직경 1/4 inch의 다공 plate에 통과시킨 후 소형 screw 형태의 착즙기에 통과시켜 씨와 과피가 제거된 과육액을 얻었다. 이 과육액을 일정량씩 개별 포장하여 -70℃ 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다. 실험 직전에 냉동된 과육액을 상온에서 해동시키고 3배의 증류수를 가해 균질기로 3분간 균질화 하였다. 균질화액을 10,000×g에서 20분동안 원심분리(Beckman Model No. 20 M/E, rotor : JA-10) 하여 상등액을 얻고 여기에 1.5배의 증류수를 가하여 본 실험에 사용하였으며 이때 원료 시료액의 pH는 3.8이었다.

시약

본 실험에서 사용한 항산화제는 sigma사의 분석용 시약 등급으로서 n-propyl gallate(Sigma No. P3130), L-cysteine(Sigma No. C-7755), ascorbic acid(Sigma No. A-0278)를 사용하였다.

방법

희석한 색소 상등액에 3종의 항산화제를 농도별로 처리하였는데 n-propyl gallate는 0.1%와 0.3%를 L-cysteine과 ascorbic acid는 0.01%, 0.05%, 0.1%의 3가지 농도에서 항산화효과를 조사하였다. 한편 가열시간은 온도에 따라 처리시간을 달리하여 50℃에서는 36시간까지, 70℃에서는 125분까지, 90℃에서는 60분까지 각온도에서 10~15구간으로 나누어 처리온도 및 시간에 따른 흡광도변화를 측정하였다. 이상의 항산화제의 종류 및 농도 그리고 가열온도에 따른 흡광도변화를 조사하기 위해 각각의 시료액을 시험관에 넣고 최종부피가 3 ml가 되게한 후 butyl rubber로 막고 aluminum cap으로 밀봉하여 Water bath에서 가열처리 하였으며 가열처리가 끝난 시험관은 즉시 꺼내어 ice bath에서 냉각시켰다. 열처리가 끝난 시료액을 원심분리하여(13,000 rpm, 1분, microcentrifuge) 최대흡수파장인 536 nm에서 상등액의 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

가열처리 시간에 따른 색소 용액의 흡광도 변화

항산화제를 첨가하지 않은 색소 용액을 90℃에서 열처리하여 시간별 흡광도 변화를 살펴보았다. Fig 1의 결과에 의하면 열처리 0시간대의 최대흡수파장은 536~538 nm이었으며 이는 betacyanins의 최대흡수파장 범위와 일치하는 파장인 것으로 나타났다. 열처리 시간이 경과할 수록 적색 색소가 퇴색되면서 최대흡수파장이 자외선 영역으로 이동하는 현상을 나타냈다.

가열온도의 효과

가열온도에 대한 betacyanins의 안정성을 살펴보고자 색소 용액을 50℃, 70℃, 90℃에서 열처리하였다. 적색 색소의 잔존율(A_{536nm} at t time/ A_{536nm} at 0 time×100)을

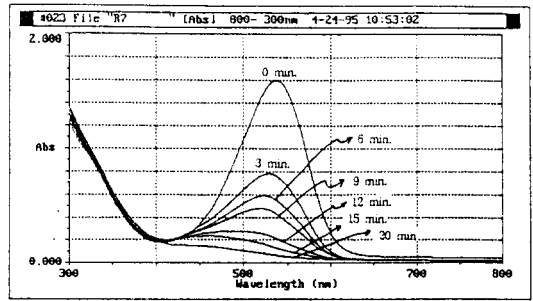


Fig. 1. Absorption spectra in the visible region for the thermodegraded prickly pear red pigment as a function of time at 90°C

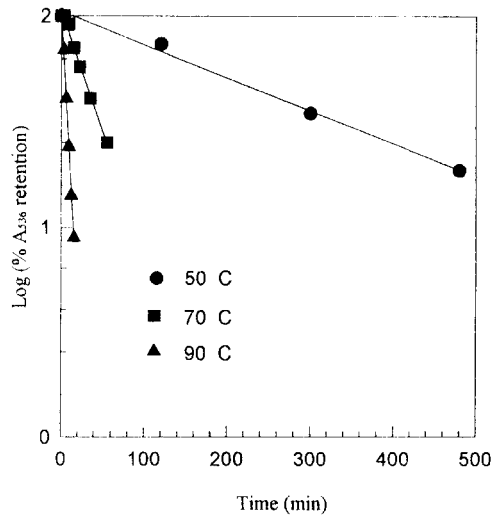


Fig. 2. Degradation rates of red pigments in prickly pear at various temperatures

Table 1. Effect of temperature on thermostability of betacyanins in Cactus fruit juice

Temperature C	$k \times 10^3$ min^{-1}	$T_{1/2}$ min
50	1.56	444.23
70	11.51	60.21
90	71.91	9.64

가열시간에 대하여 semilogarithmic scale로 도식한 결과 Fig.2와 같은 직선의 관계식을 얻을 수 있었다. 이것은 열처리시 betacyanins의 분해가 1차 속도 반응식을 따른다는 것을 보여주고 있으며 이러한 결과들은 Saguy⁽¹⁰⁾의 결과와 일치함을 보여주고 있다.

각 직선의 기울기로 부터 1차 반응 속도 상수 k를 구하고 반감기를 $T_{1/2} = 0.693/k$ ⁽¹¹⁾에 따라 계산하였으며 결과는 Table 1과 같았다.

Table 2. Effect of antioxidants on betanin half-life values during degradation at 50, 70 and 90°C

Temperature(°C)	Control	n-propyl gallate(%)		L-cysteine(%)			ascorbic acid(%)		
		0.1	0.3	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1
50	444.23	362.83	474.66	412.5	592.31	441.40	474.66	624.32	1260
70	60.21	64.71	84.82	76.15	146.20	134.56	136.96	537.21	577.5
90	9.64	13.23	14.66	13.50	16.88	16.14	58.38	101.46	104.37

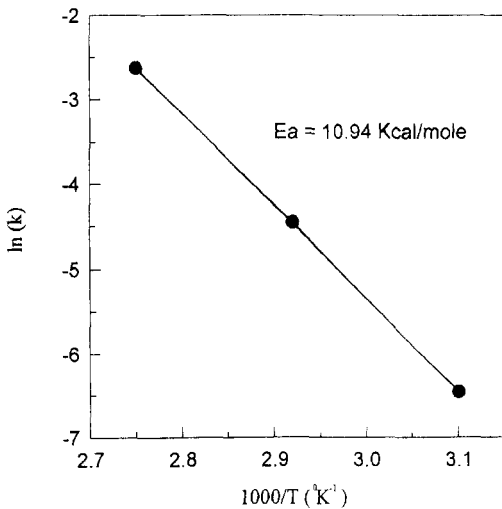


Fig. 3. Effect of temperature upon red pigments degradation rate constant of prickly pear

위 결과로부터 열처리 온도가 50°C에서 90°C로 상승함에 따라 반응 속도 상수 k 가 1.56×10^3 /분에서 71.91×10^3 /분으로 증가해 betacyanins의 분해 속도가 빨라지고 반감기가 444.23분에서 9.64분으로 급격히 감소하므로 색소의 열안정성이 저하된다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3은 반응 속도 상수와 Arrhenius 온도와 관계를 나타낸 그래프이다. 이 직선식의 기울기는 활성화 에너지를 나타내고 있는 것으로 그 값은 약 10.94 kcal/mole로 나타났다. 이 값은 Von Elbe가⁽¹²⁾ 보고한 red beet juice에 대한 10 kcal/mole과 거의 일치하지만 Saguy⁽¹³⁾가 보고한 betanin의 19.2 kcal/mole보다는 낮은 값을 보여주고 있다. 이러한 차이는 색소의 정제 정도와 열처리 실험에 사용된 색소 용액의 초기 농도 차이에 의한 것으로 추측된다.

항산화제 효과

Attoe 등⁽¹⁴⁾은 red beet에서 분리한 betanin이 공기와 접촉한 환경에서는 질소에 접촉한 환경에서 보다 색소의 분해가 빠르게 진행된다고 보고하였다. 따라서 선인장열매를 이용한 식품 가공 공정상에서 가열 처리 공정과 공기와의 접촉은 betacyanins 색소의 산화를 가속시키는 요인이 될 수 있다고 추측된다. 본 실험에서는 열처리 온도 50°C, 70°C, 90°C에서 색소 산화에 대한 항산화 효

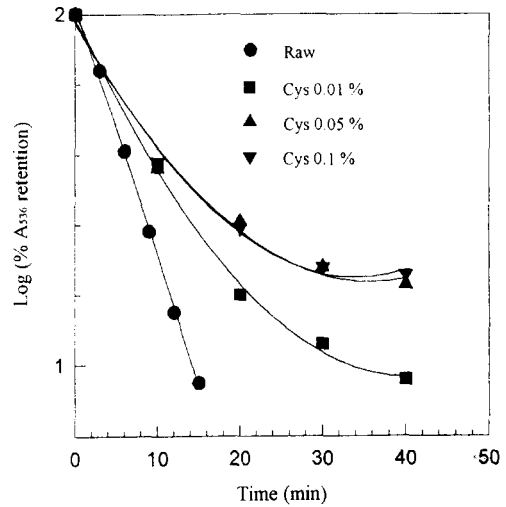


Fig. 4. Degradation rates of red pigments in prickly pear with various L-cystein concentrations at 90°C

과를 조사하기 위해 n-propyl gallate와 L-cysteine, ascorbic acid 등 3종류의 항산화제를 색소 용액에 첨가하여 각 처리군의 반감기를 조사하여 보았다.

Table 2에서와 같이 n-propyl gallate와 L-cysteine은 70°C와 90°C에서 미약한 항산화 효과를 ascorbic acid는 두 종에 비해 모든 온도에서 높은 항산화 효과를 보였으며 항산화제의 농도가 높아질수록 항산화 효과가 대부분 큰 것으로 나타났다.

각 항산화제 동일 첨가량인 0.1%에서의 항산화 효과를 비교해 보면 n-propyl gallate와 L-cysteine의 경우 위의 열처리 조건에서 대조구에 비해 1~2배의 반감기를 증가시키는 결과를 보였다. 반면 ascorbic acid의 첨가는 대조구에 비해 2~10배의 반감기를 증가시키는 결과를 보였다.

이들 세 종류의 항산화제를 첨가함으로써 대조구에 비해 반응 속도 상수 k 값이 저하되어 색소의 파괴가 완만히 진행되었는데 이때에도 대부분의 항산화제 첨가 시료액은 1차 반응 속도식에 따라 분해되는 경향을 보였다. 그러나 n-propyl gallate를 첨가해 50°C에서 열처리한 조건과 L-cysteine을 첨가한 조건에서는 분해속도가 1차 반응에서 벗어나는 결과를 보였다. Fig. 4는 90°C에서 L-cysteine 첨가 색소 용액의 분해 곡선을 나타낸 것으로 열처리 20분 동안에는 1차 반응에 가깝게 분해되다가

열처리 20분 이후에는 분해 속도가 완만한 분해 곡선을 이루어 분해가 지체되는 현상을 나타내었다.

Attoe 등⁽¹⁴⁾은 40°C에서 gallate와 cysteine의 항산화 효과가 없었다는 결과를 토대로 색소의 산화 반응이 자유 라디칼에 의한 산화 반응이 아니라고 하였다. 또한 산소 제거제인 ascorbic acid에 의해서 강력한 산화 저해 효과가 나타난 것은 산화 반응이 색소 용액에 용해되어 있는 산소와 관계된다고 보고하였다. 본 실험에 의하면 ascorbic acid에 의한 항산화 효과와 50°C에서 n-propyl gallate, L-cysteine에 의한 항산화 효과에서는 Attoe의 주장과 일치하는 결과를 얻었다. 그러나 n-propyl gallate와 L-cysteine을 첨가하여 70°C와 90°C에서 열처리 했을때는 반감기가 대조구에 비해 증가하여 Attoe의 n-propyl gallate와 L-cysteine에 대한 실험결과와는 달리 고온에서는 두 항산화제 역시 항산화 효과가 있다는 결과를 보였다. 이러한 차이는 항산화제의 농도와 열처리 온도에 따라 항산화 효과가 다르게 나타날 수 있기 때문이라고 추측된다.

요 약

Opuntia dillenii Haw의 열매를 시료로 하여 betacyanins의 온도에 따른 안정성과 N-propyl gallate, L-cysteine, ascorbic acid에 대한 농도별 항산화효과를 조사하였다. Betacyanins의 최대 흡광도는 536~538 nm에서 일어났으며 90°C에서 열처리 시간이 경과될 수록 색소가 퇴색되면서 최대흡수파장이 자외선 영역으로 이동하는 현상을 나타냈다. Betacyanins는 열처리 온도에 대해 1차 반응 속도식에 따라 분해되었으며 50°C에서 90°C까지 열처리 했을때 반응 속도 상수가 1.56×10^{-3} /분에서 71.91×10^{-3} /분으로 증가하고 반감기가 444.23분에서 9.64분으로 감소하여 온도가 상승함에 따라 열안정성이 저하되는 결과를 보였다. 또한 betacyanins의 활성화 에너지는 10.94 kcal/mole로 나타났다. N-propyl gallate, L-cysteine, ascorbic acid를 0.01~0.3% 내로 첨가하여 50°C, 70°C, 90°C에서 betacyanins에 대한 항산화 효과를 비교한 결과 70°C와 90°C에서 미약한 항산화 효과를 보였으며 모든 온도에서 ascorbic acid는 2~10배 정도의

반감기를 증가시켜 항산화 효과가 뛰어난 것으로 나타났다.

문 헌

- Noel, D.V.: Lesser-known plants of potential use in agriculture and forestry. *Science*, **232**, 1379 (1986)
- Lopez, P.O. and Burgos, R.R.: Canned prickly pear juice. *Technologia De Alimentos*, **8**, 237 (1973)
- Sawaya, W.N., Khatchadourian, H.A., Safi, W.M., and Al-Muhamad, H.M.: Chemical characterization of prickly pear, *Opuntia ficus-indica*, and the manufacturing of prickly pear jam. Presented at the 68th Annual meeting of the international of milk, food & environment sanitarians, Inc. Spokane, WA, Aug. 9-12 (1983)
- Whohlpart, A. and Mabry T.J.: The distribution and phylogenetic significance of the betalains with respect to the centrospermae. *Taxon*, **17**, 148 (1968)
- 김동훈: 식품화학, 탐구당, p.79 (1994)
- Piattelli, M. and Minale, L.: Pigments of centrospermae-II. Distribution of betacyanins. *Phytochemistry*, **3**, 547 (1964)
- Piattelli, M. and Imperato, F.: Betacyanins of the family cactaceae. *Phytochemistry*, **8**, 1503 (1969)
- Merin, U., Gagel, S., Popel, G., Bernstein, S. and Rosenthal, I.: Thermal degradation kinetics of prickly-pear-fruit red pigment. *J. Food Sci.*, **50**, 485 (1987)
- 中藥大事典, 新文豐 出版社, 上卷, p.483-489 (1981)
- Saguy, I., Kopelman, I.J. and Mizrahi, S.: Thermal kinetic degradation of betanine and batlamic acid. *J. Agri. Food Chem.*, **26**, 360 (1978)
- Feliciotti, E. and Esselen, W.B.: Thermal destruction rates of thiamine in pureed meats and vegetables. *Food Technol.*, **11**, 77 (1957)
- Von Elbe, J.H., Maing, I.Y. and Amundson, C.H.: Color stability of betanine. *J. Food Sci.*, **39**, 334 (1974)
- Saguy, I.: Thermostability of red beet pigments (betanine and vulgaxanthin)-I: influence of pH and temperature. *J. Food Sci.*, **44**, 1554 (1979)
- Attoe, E.L. and von Elbe, J.H.: Oxygen involvement in betanine degradation: Effect of antioxidants. *J. Food Sci.*, **50**, 106 (1985)

(1995년 9월 15일 접수)