

국화 꽃잎의 Carotenoid계 색소의 안정성

박난영 · 권중호 · 박인환*
경북대학교 식품공학과, *조경학과

Stability of Carotenoid Pigments of *Chrysanthemum* Petals

Nan-Young Park, Joong-Ho Kwon and In-Hwan Park*

Department of Food Science and Technology,

*Department of Landscape Architecture Kyungpook National University

Abstract

The stability of carotenoid pigments extracted from *Chrysanthemum* petals against pH, sugar, and organic acid was investigated. The contents of total carotenoids in *C. boreale* and *C. morifolium* were 3.37mg% and 4.56mg% per fresh weight, respectively. The effect of pH on the stability of extracted carotenoids showed that the periods reaching 50% of pigment retention were more than 5 to 6 days in pH 4, and the longer periods in pH 6 to 7 in both samples. The addition of sugars such as sucrose, sorbitol, glucose and fructose resulted in the reduction in pigment stability of *C. boreale*, but *C. morifolium* was contrast to *C. boreale*. However, citric acid and ascorbic acid were found to have a protective effect on both carotenoid samples extracted from *C. boreale* and *C. morifolium*.

Key words : *Chrysanthemum boreale*, *Chrysanthemum morifolium*, carotenoid, stability

서 론

식품의 색은 향미와 더불어 식품의 기호성을 만족시켜 주는 중요한 요인이 되며, 식품의 가치와 밀접한 관계를 지니고 있다[1,2]. 식품의 가치를 높이기 위해서는 식품가공 중 각종 색소를 첨가하거나 착색기술 등이 이용될 수 있으나, 합성 색소 등은 인체에 대한 안전성이 문제시 될 수 있다. 따라서 최근에는 천연색소의 식품에 대한 이용연구가 활발히 진행되고 있으며[3~6], 특히 천연색소는 매우 불안정하므로 색소의 안정성 및 착색성 등에 관한 연구가 요구되고 있다. 국화(菊花)

는 중국이 원산지로서 우리나라에서는 중부 이남지역의 산간지에 널리 자생되어 예로부터 정원용 화초, 꽃잎이 재료, 음식물 첨가제 등으로 널리 애용되어 왔다. 국화는 야생국인 산국(*Chrysanthemum boreale* M.)과 재배국인 소국(*Chrysanthemum morifolium* R.)으로 분류되고 있다[7,8]. 다년초인 산국은 꽃잎이 황색이고 6~10월에 걸쳐 개화하며 크기가 1.5cm 내외인 꽃봉우리가 줄기의 끝부분에 밀집되어 있어 특히 전통 민속주 등에 천연색소의 소재로서 많이 이용되어 왔다. 또한 산국의 꽃잎은 한방에서 중추신경 진정작용, 혈압강화작용, 결핵균 및 각종 바이러스에 대한 억제효과 등 약리학적 측면에서 많은 연구가 수행되었다[9,10]. 남 등[11,12]은 산국 추출물의 항균력과 항암활성

Corresponding author : Joong-Ho Kwon, Dept. Food Sci. & Technol, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

성분의 분리를 시도하였고, Uchio 등[13]은 국화의 정유성분 등에 관한 연구결과를 보고한 바 있다. 그러나 국화의 천연색소 이용과 관련하여 안정성에 관한 연구는 아직 보고된 바 없으므로, 본 연구에서는 전통식품 소재로서 즐겨 사용되어 온 국화 꽃잎색소에 대한 이용성을 검토하고자 carotenoid계 색소를 추출하여 안정성을 여러 가지 요인별로 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 국화 시료는 1996년 가을 경북 영천시 근교 야산에서 채취한 산국(*Chrysanthemum boreale* M.)과 소국(*Chrysanthemum morifolium* R.)으로 통풍이 잘되는 그늘에서 2주일간 건조시킨 후 약 -60°C 에 보관하면서 실험에 사용하였고, 흡광도의 측정은 UV-visible spectrophotometer(UV-160PC, SHIMADZU)를 사용하여 측정하였다.

Carotenoid계 색소 추출액 조제

국화의 carotenoid계 색소추출은 Curl의 방법[14]에 준하여 실시하였다. 국화 꽃잎에 동량의 methanol과 증류수를 혼합하여 2시간 동안 상온에서 교반한 후 여과하여 추출액을 제거하였다. 수용성 색소가 제거된 잔사는 acetone으로 국화 꽃잎의 색이 없어질 때까지 반복 추출하여 40°C 이하에서 감압 농축하였다. 농축물은 diethyl ether와 포화

NaCl용액(1:1, v/v)에 현탁시켜 진탕하고, 분리된 상층액에 10% KOH/ethanol 용액을 첨가하여 질소 가스를 충전하고 24시간 동안 상온의 암실에서 방치하여 검화시켰다. 이 반응액에 다시 포화 NaCl 용액을 가한 후 진탕하여 방치한 다음, 분리된 상층액을 취하여 무수황산나트륨으로 탈수한 후 회전증발농축기로 감압 농축하여 0.01% BHT가 함유된 chloroform에 용해하여 실험에 사용하였다.

총 carotenoid의 정량

시료의 총 carotenoid 함량은 Umeda 등[15]의 분광광도법을 사용하여 표준품 β -carotene을 chloroform에 용해한 후 450nm에서 검량곡선을 작성하였다. 검량곡선의 기울기 $y=0.342x$ (y : β -carotene, x : absorbance)이고, $E^{1\%}_{1\text{cm}}=2540$ 으로 총 carotenoid 함량을 β -carotene으로 산출하였다.

pH의 영향

색소의 안정성에 대한 pH의 영향을 조사하기 위하여 pH를 1.0~7.0으로 구분하여 각 pH 완충액과 색소추출액을 혼합하여 변화를 보고, 이를 시험관에 넣고 밀봉한 뒤 20°C 에 보관하면서 일정시간마다 각 pH별 흡광도(450nm)의 변화를 조사하여 색소잔존율을 %로 나타내었다[16;17].

당류의 영향

색소추출액에 glucose, fructose, sorbitol 및 sucrose를 각각 1M 농도가 되게 첨가하여 20°C 암

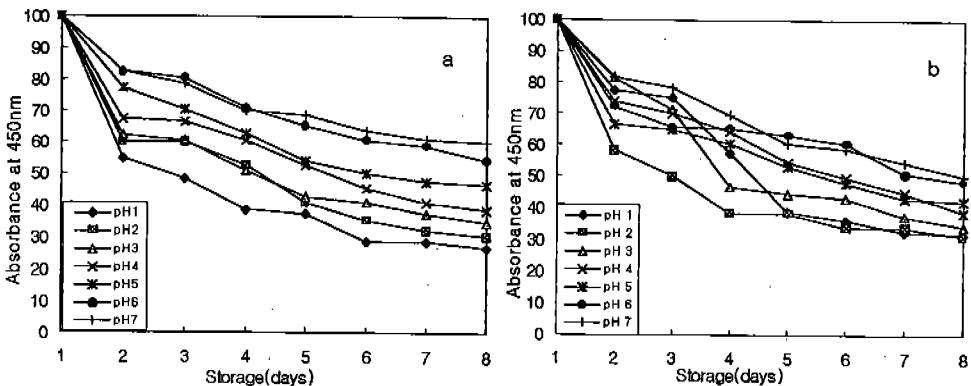


Fig. 1. Effect of pH on stability of carotenoids extracted from *Chrysanthemum boreale*(a) and *Chrysanthemum morifolium*(b).

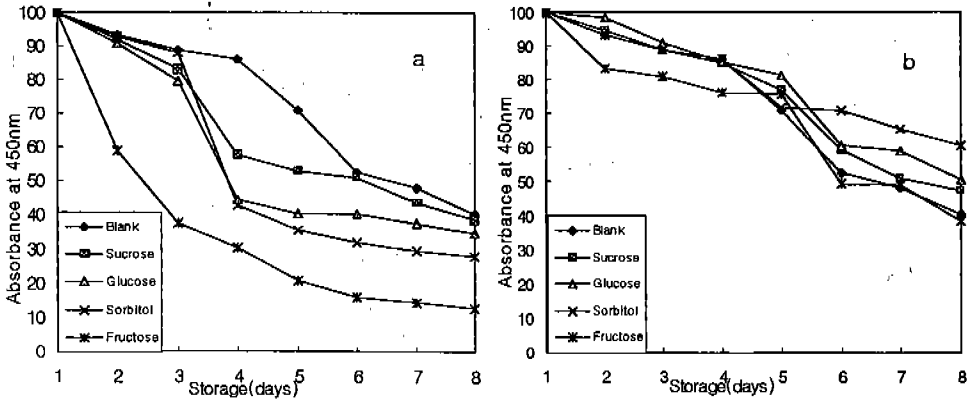


Fig. 2. Effect of sugar on stability of carotenoids extracted from *Chrysanthemum boreale*(a) and *Chrysanthemum morifolium*(b).

소에 보관하면서 경시적으로 흡광도(450nm)를 측정하여 색소잔존율을 측정하였다[18].

Ascorbic acid의 영향

색소추출액 100ml에 ascorbic acid 50mg과 100mg을 가하여 밀봉한 후 4°C로 냉장시켜 진공 desiccator 내에서 30분간 흡입을 행하고 용존 산소의 양을 최소로하여 20°C에 저장하면서 흡광도의 변화를 조사하였다[16].

유기산의 영향

색소추출액에 citric acid, succinic acid, maleic acid 및 tartaric acid를 0.5M의 농도로 첨가하여 20°C의 암소에 보관하면서 흡광도의 변화를 측정하여 색소잔존율을 %로 나타내었다[16,18].

결과 및 고찰

총 carotenoid 함량

국화 꽃잎의 총 carotenoid 함량을 β -carotene 상당의 mg%로 산출하였을 때, 산국은 3.37mg%, 소국은 4.56mg%로 야생국보다 재배국인 소국의 총 carotenoid 함량이 높게 나타났다. 이는 황과 윤 [19]이 제시한 한국산 감귤 과피의 평균 carotenoid 함량 7mg%에 비하면 낮은 값이었으나 천연 색소 자원으로서의 이용가능성이 인정되었다.

pH의 영향

Carotenoid 색소추출물의 저장기간에 따른 pH의

영향을 관찰한 결과, Fig. 1과 같이 산국의 carotenoid 잔류율은 pH 4 이상에서는 5일이 경과한 후에 50% 이상의 색소잔류율을 나타내었다. 소국은 pH 4 이상에서는 6일이 경과한 후 50% 이상의 색소잔류율을 나타내었고, 특히 pH 6과 7은 산국과 소국에서 8일이 경과한 후에도 50% 이상의 색소잔류율을 나타내었다. 따라서 carotenoid계 색소는 pH가 낮을수록 불안정한 것으로 나타났으며, 이같은 결과는 감귤 과피의 carotenoid계 색소에 대한 보고[5]와 유사하였다.

당류의 영향

당류가 국화 꽃잎의 carotenoid계 색소의 안정성에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 산국과 소국 모두에서 sucrose는 6일이 경과한 후 약 50%의 색소잔류율을 나타내었다. 또한 glucose의 경우 산국은 50%의 색소잔류율이 3일, 소국은 8일로 각각 나타났다. 산국은 대조구보다 당을 첨가한 시료에서 색소의 안정성이 낮은 것을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 심 등[5]의 감귤 과피 carotenoid계 색소에 대한 당 첨가시 안정성에 대한 보고와 유사하였다. 그러나 소국은 당을 첨가한 시료에서 색소의 안정성이 높은 것으로 나타나 포도 과피 anthocyanin계 색소의 경우에서와 같이 당의 첨가가 색소의 안정성을 높인 것으로 보고되어 소국의 실험의 결과와 유사하였다[6].

유기산의 영향

산국과 소국의 carotenoid계 색소에 대한 유기산

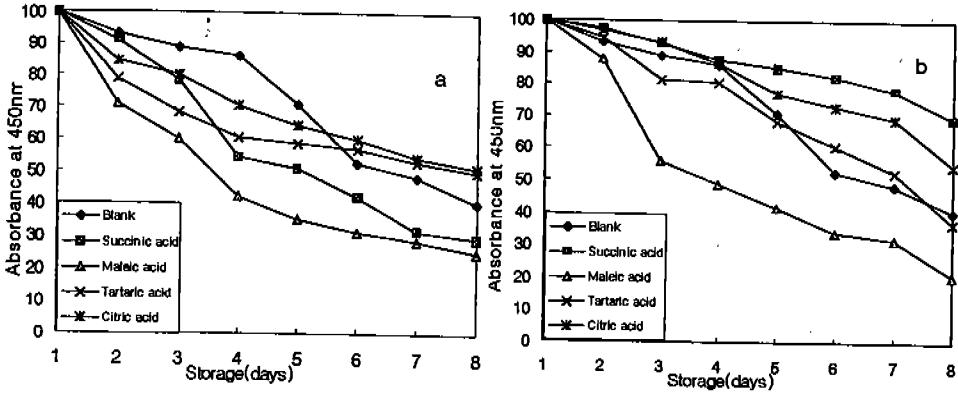


Fig. 3. Effect of organic acids on stability of carotenoids extracted from *Chrysanthemum boreale*(a) and *Chrysanthemum morifolium*(b).

의 영향은 Fig. 3과 같다. 산국은 색소추출액에 tartaric acid와 citric acid는 8일이 경과한 후에도 색소잔류율이 50% 이상을 나타내었으며, succinic acid와 maleic acid는 대조구보다 낮은 색소잔류율을 나타내었다. 소국은 succinic acid와 citric acid를 첨가한 경우 저장 8일이 경과한 후에도 색소잔류율이 50% 이상을 나타내었으며, maleic acid와 tartaric acid는 대조구보다 낮은 색소잔류율을 나타내었다. 이는 대조구와 비교해볼 때 succinic acid와 citric acid는 비교적 안정하였으며, maleic acid와 tartaric acid는 색소의 불안정성을 야기시켰다. 이상에서 볼 때 citric acid는 산국과 소국 색소에 대하여 모두 안정한 것으로 나타났다. 양 등[4]은 anthocyanin계 색소에 안정성에 대한 유기산의 영향을 검토한 결과, maleic acid와 succinic acid의 첨가로 흡광도의 감소가 줄어들었다고 보고하였다. 따라서 천연 색소의 안정성에 대한 유기산의 영향은 색소 및 유기산의 종류에 따라 다양한 것을 알 수 있었다.

Ascorbic acid의 영향

국화 꽃잎 carotenoid계 색소의 안정성에 대한 ascorbic acid의 영향을 검토해 보았을 때 Fig. 4와 같이 대조구의 경우 저장 6일 후에 색소잔류율이 50% 이상이었으며, 8일 경과후에는 30%를 나타내었다. 그러나 ascorbic acid를 일정 농도로 처리한 조건에서 산국은 100mg% 처리한 경우 6일이 경과하여도 80% 이상의 색소잔류율을 보였다. 소국은

ascorbic acid 50mg%와 100mg%를 첨가하였을 때 5일 경과 후 80% 이상의 색소잔류율을 나타내었다. 이상의 결과에서 볼 때 carotenoid계 색소는 ascorbic acid와 공존할 때 그 안정성이 매우 높음을 알 수 있었고, 이같은 결과는 심 등[5]의 감귤 과피에 대한 보고와 매우 유사하였다. 그러나 양 등은 오미자의 anthocyanin계 색소안정성에 대한 영향 연구에서 ascorbic acid만 첨가한 경우에는 색소의 변화속도가 빨랐으나, ascorbic acid와 thiourea를 첨가한 시료에서는 색의 변화가 둔화되었다고 보고한 바 있다[4].

요 약

산국과 소국의 carotenoid 색소를 추출하여 안정성을 검토하였다. 산국과 소국의 총 carotenoid 함량은 산국이 3.37mg%, 소국이 4.56mg%로 재배국인 소국의 carotenoid 함량이 높은 것으로 나타났다. Carotenoid 색소의 안정성에 대한 몇 가지 영향인자의 검토에서 색소잔류율이 50%에 이르는 기간은 산국과 소국은 pH 4 이상에서 5일과 6일로 나타났고 pH 6과 7은 모두 8일이 경과한 후에도 50% 이상의 색소 잔류율을 나타내었다. 당의 영향에서 sucrose, sorbitol, glucose, fructose의 첨가는 산국은 대조구에 비해 색소잔류율이 낮게 나타났으나 소국은 대조구보다 색소잔류율이 높게 나타났다. 유기산의 영향에서 색소잔류율은 citric acid

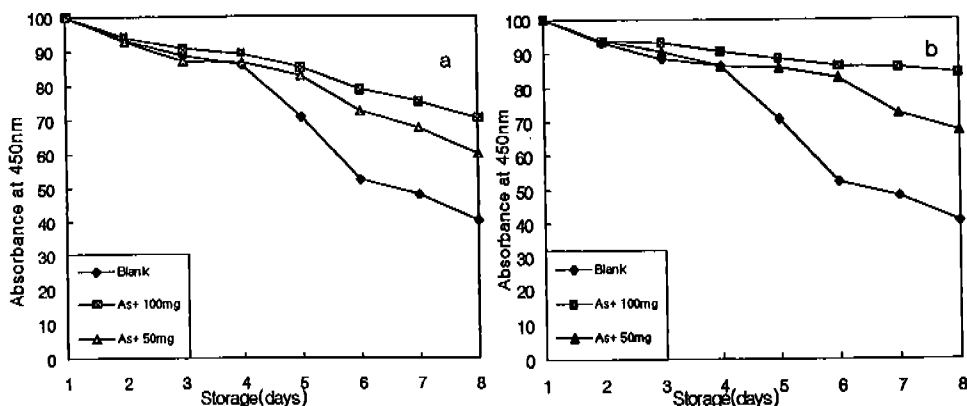


Fig. 4. Effect of ascorbic acid on stability of carotenoids extracted from *Chrysanthemum boreale*(a) and *Chrysanthemum morifolium*(b).

의 첨가로 비교적 안정하였으며, ascorbic acid 첨가(50-100mg%)는 산국 및 소국의 색소 안정성을 높혀 주었다.

참 고 문 헌

1. 임상빈(1994) 색소 및 향미성분. 식품과학과 산업, 27(3), 19
2. Masayoshi Hanafusa(1991) Fragrance materials of the cosmetics. *Chrysanthemum*, 177(3), 107
3. Macrae R. (1988) HPLC in Food Analysis. Academic Press, New York, p.298
4. 양회천, 이종문, 송기걸(1982) 재배 오미자의 anthocyanin과 그의 안정성에 관하여. 한국농화학회지, 25(1), 35
5. 심기환, 성낙계, 강갑석, 최진상, 장치원(1994) 감귤과피 Carotenoids 색소의 분리 및 이화학적성질. 한국영양식량학회지, 23(1), 143
6. 심기환, 강갑석, 최진상, 서권일, 문주석(1994) 포도과피의 Anthocyanin 색소의 분리 및 안정성. 한국영양식량학회지, 23(2), 279
7. 육창수(1990) 흰색 한국약용 식물도감. 아카데미서적, 서울, p.36
8. 이창복(1989) 대한 식물도감. 향문사, 서울, p.648
9. 최영전(1992) 한국민속식물. 아카데미서적, 서울, p.53
10. Danbensky and Andrew G.(1986) In Chinese

Herbal Medicine. Eastland Press, Seattle. p.59

11. 남상해, 양민석(1995) 산국 추출물의 항균력. 한국농화학회지, 38(3), 269
12. 남상해, 최상욱, 장대식, 양민석(1995) 산국으로부터 항암활성 성분의 분리. 한국농화학회지, 38(3), 273
13. Uchio, Y., Tomosue, K., Nakayama, M., Yamamura, A. and Waki, T.(1981) Constituents of the essential oils from three tetraploid species of *Chrysanthemum*. *Phytochemistry*, 20(12), 2691
14. Curl, A. L.(1954) Polyoxygen carotenoids of valencia orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 2(13), 685
15. Umeda, K., Tanaka, Y. and Ohira, K.(1971) Carotenoid pattern of *Citrus unshiu* flesh analysis of orange juice(1). *Nippon Shokuhu Kogyo Gakkaishi*, 18(4), 1
16. 주광지(1982) 나무딸기 anthocyanin 색소에 미치는 당류의 영향. 한국영양식량학회지, 11 (2), 21
17. 박훈, 김영섭(1967) 한국산 감귤류의 화학성분에 관한 연구(2). 한국농화학회지, 9, 41
18. 한해룡, 김한림, 강순선(1968) 제주산 감귤의 산 및 당함량의 시기별 변화에 관한 연구. 한국농화학회지, 8, 28
19. 황혜정, 윤광로(1995) 한국산 감귤의 carotenoid 계 색소. 한국식품과학회지, 27(6), 950

(1997년 12월 5일 접수)