

자색고구마에서 추출한 anthocyanin의 광안정성

임종환* · 이장욱

목포대학교 식품공학과 및 식품산업기술연구센터

Photostability of Anthocyanin Extracted from Purple-Fleshed Sweet Potato

Jong-Whan Rhim* and Jang-Wook Lee

Department of Food Engineering and Food Industrial Technology Research Center,
Mokpo National University

Effects of EDTA, gallic acid, phosphoric acid, propyl gallate and sodium ascorbate on the photostability of anthocyanin extracted from purple-fleshed sweet potato were investigated by measuring the absorbance at 530 nm with a spectrophotometer. White light of 20,000 lux was used to illuminate the pigment and the temperature was 20°C. EDTA and sodium ascorbate were more effective in improving the photostability of the pigment when added at least 100 or 1,000 ppm, respectively.

Key words: anthocyanin, photostability, EDTA, sodium ascorbate

서 론

안정성문제가 제기되고 있는 적색계통의 합성색소를 대신 할 수 있는 천연색소 중 이용 가능성이 높은 것이 안토시아닌계 색소이다⁽¹⁾. 안토시아닌은 포도, 딸기, 블루베리, 블랙큐런트, 갓, 적양배추, 자색고구마 등의 각종 과일이나 채소의 열매, 잎, 줄기 또는 뿌리 등에 존재하는 수용성 색소이다. 안토시아닌은 플라보노이드 화합물의 일종으로 색소원에 따라 다양한 형태의 안토시아닌을 가지며, 현재 자연계에 약 300여 종의 안토시아닌이 존재하는 것으로 알려져 있다^(2,3). 안토시아닌 색소들은 분자구조에 따라 색깔이나 그 안정성이 다르며, 일반적으로 안토시아닌 색소는 조리, 가공 및 저 장조건에서 불안정한 것으로 알려져 있다^(4,5).

현재 안토시아닌 색소의 안정성을 증진시키기 위하여 개발된 방법으로는 유기산을 첨가하여 색소의 pH를 낮추거나, 금속염을 첨가하는 방법, copigmentation에 의한 방법 등이 있다^(4,5). 이 중 copigmentation 방법은 안토시아닌 색소에 단백질, 탄닌, 플라보노이드, 일칼로이드, 아미노산 등을 첨가

하여 안토시아닌 분자가 이들과 함께 복합체를 이루어 색소의 안정화를 이루는 방법이다. 안토시아닌 색소의 copigmentation을 위해 tannic acid, chlorogenic acid, caffeic acid, gallic acid, rutin 등이 효과가 있음이 알려져 있으나, 그 효과는 안토시아닌의 종류에 따라 달라질 수 있다.

최근에 국내에 도입되어 재배되고 있는 자색고구마(*Ipomoea batatas*)는 다량의 안토시아닌 색소를 함유하고 있을 뿐만 아니라 색소의 분자가 peonidin의 기본구조에 ferulic acid와 caffeic acid가 diacylation된 구조를 갖고 있어 다른 소재의 안토시아닌 색소에 비해 안정성이 우수하여 새로운 안토시아닌 색소원으로서 이용 가능성이 매우 높은 것으로 알려져 있다⁽⁶⁻¹¹⁾. 현재 국내에서는 자색고구마색소의 대량추출과 농축 기술이 개발되어 있으나 다른 색소원의 안토시아닌 색소에 비해 경쟁력을 갖추고 산업적으로 이용하기 위해서는 자색고구마 색소추출액의 색기를 높이고, 광에 대한 안정성을 증진시킬 필요가 있다. Lee 등⁽⁷⁾은 자색고구마 안토시아닌 색소의 광에 대한 안정성에 관하여 조사한 바 있으며, Yoon 등^(12,13)은 흑미 안토시아닌의 광안정성을 증진시키기 위하여 각종 천연 항산화제인 flavonoid의 첨가효과를 조사하였다. 실제로 일본에서는 적양배추 안토시아닌 색소를 flavonoid나 항산화제를 첨가하여 안정성을 높이고 있다⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 자색고구마 안토시아닌 색소의 광안정성을 증진시키기 위하여 EDTA, gallic acid, phosphoric acid, propyl gallate, sodium ascorbate와 같은 수용성 첨가제를 사용하여 그 효과를 조사하였다.

*Corresponding author : Jong-Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, Chungkye, Muan, Chonnam 534-729, Korea
Tel: 82-61-450-2423
Fax: 82-61-454-1521
E-mail : jwrhim@chungkye.mokpo.ac.kr

재료 및 방법

자색고구마 색소의 추출

자색고구마는 전남 해남의 재배농가에서 2000년 10월에 수확한 자미를 시료로 사용하였다. 자색고구마로부터 색소를 추출하기 위하여 Lee 등⁽¹⁰⁾의 방법에 따라 약 1~2 mm 두께로 세절한 자색고구마 시료 100 g에 대하여 추출용매로 1%의 구연산을 함유한 20% 에탄올용액 1,000 mL를 사용하여 30°C의 항온기에 방치하면서 24시간 동안 추출하였다. 색소 추출액을 고구마와 분리한 후 pore size 0.45 μm의 membrane filter로 여과하여 색소액 시료를 제조하였다.

자색고구마 색소의 정제

자색고구마 색소 추출액을 진공회전농축기(Buchi RE111, Switzerland)로 농축한 후 지용성 불순물을 제거하기 위하여 petroleum ether로 분액여두 상에서 3회 세척하였다. 색소액은 amberlite XAD-7(Sigma Co., Ltd, St. Louis, MO, USA) column chromatography(4.5×35 cm)를 이용하여 정제하였다. 용출용매로 10% 아세트산이 함유된 에탄올과 deionized water의 혼합용매를 사용하였으며, 에탄올 농도를 20, 40, 60, 80 및 100% 까지 단계적으로 증가시키면서 단계적 용출방법으로 분획정제하였다. 이 때 각 분획은 5 mL씩 취하였다.

광안정성 시험

정제된 자색고구마 색소를 1% 구연산을 함유한 20% 에탄올 용매로 흡착하여 530 nm에서 흡광도가 1이 되도록 조절하여 광안정성 시험용 시료로 사용하였다. 첨가제의 종류에 따른 자색고구마색소에 대한 광안정성 증진효과를 조사하기 위하여, 위 색소액에 EDTA, gallic acid, phosphoric acid, propyl gallate 및 sodium ascorbate를 각각 1,000 ppm이 되도록 첨가하여 내광성 시험의 시료로 하였다. 시료 색소액을 각각 100 mL씩 비이카에 취한 후 용매의 증발을 방지하기 위하여 입구를 투명한 랩으로 덮은 후 20°C의 식물배양기(growth chamber) 내에서 20,000 lux의 백색광에 노출시키면서 일정한 시간간격으로 5 mL의 시료를 채취하여 색소의 변화정도를 조사하였다. 색소의 변화는 분광광도계(8452A, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 자색고구마 anthocyanin 색소의 최대흡광파장인 530 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 색소함량의 변화는 초기 흡광도 값을 100으로 하여 상대적인 값으로 표시하였다.

결과 및 고찰

첨가제의 종류에 따른 내광성

Amberlite XAD-7 column chromatography를 이용하여 정제한 자색고구마 색소액의 chromatogram은 Fig. 1과 같았다. 본 연구에서는 TOD 값이 높은 20~35번 분획에서 용출된 것을 농축하여 시험용 시료로 사용하였다. 자색고구마 anthocyanin 색소액에 EDTA, gallic acid, phosphoric acid, propyl gallate 및 sodium ascorbate를 각각 1,000 ppm이 되도록 첨가하여 20,000 lux의 광원에 노출시키면서 색소의 변화 정도를 조사한 결과는 Fig. 2와 같았다. 대조구와 gallic acid 및 propyl

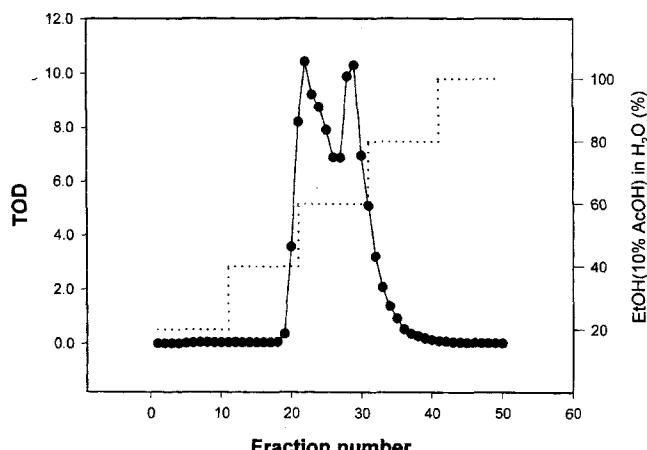


Fig. 1. Amberlite XAD-7 column chromatogram of anthocyanin from purple-fleshed sweet potato.

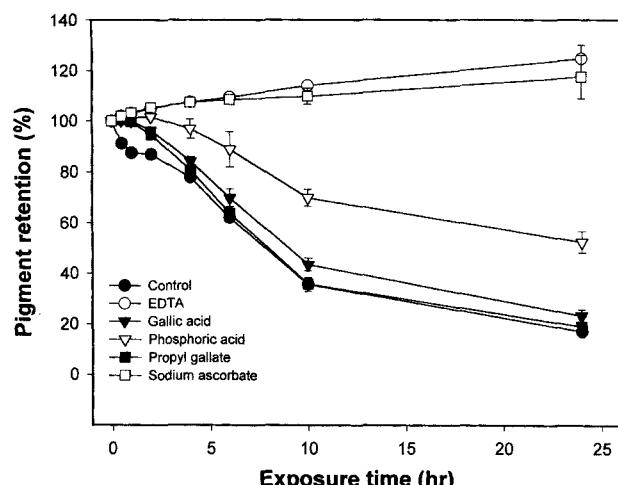


Fig. 2. Effect of additives (1,000 ppm) on the photostability of purple-fleshed sweet potato anthocyanin exposed under the white light of 20,000 lux at 20°C.

gallate 첨가구는 10시간 이내에 색소의 잔존률이 50% 이하로 떨어졌으며, 24시간 후에는 약 20%로 감소하였다. Phosphoric acid 첨가구도 광에 노출시킨 후 24시간만에 색소의 농도가 약 53% 수준으로 감소하였다. 결과적으로 gallic acid 와 propyl gallate는 자색고구마 anthocyanin 색소의 광에 대한 안정성 향상효과가 전혀 없었으며, phosphoric acid를 첨가한 경우는 다소 효과가 있었으나 색소의 광안정성을 크게 증가시키기는 못하였다. 반면에 EDTA와 sodium ascorbate는 흡광도 증가율이 117~120%로 증가하였다. 이는 Carlsen과 Stapelfeldt⁽¹⁷⁾가 elderberry extract에 366 nm의 광을 조사시켰을 때 초기에 농색화 현상이 관찰되었다고 보고한 결과와 일치하며, 그들은 이러한 현상을 광화학반응에 의한 것이라고 추정하였다. Yoon 등^(12,13)은 흑미에서 추출한 anthocyanin의 20,000 lux의 광조건에서 광안정성을 조사한 결과 아무런 처리를 하지 않은 시료의 반감기는 25°C에서 6.66 시간이었으나 tannic acid, caffeic acid 및 chlorogenic acid를 첨가한 것은 반감기가 각각 11.54, 9.68 및 11.06 시간으로 증가하여 이들의 첨가에 의해 anthocyanin 색소의 광안정성이 증가하

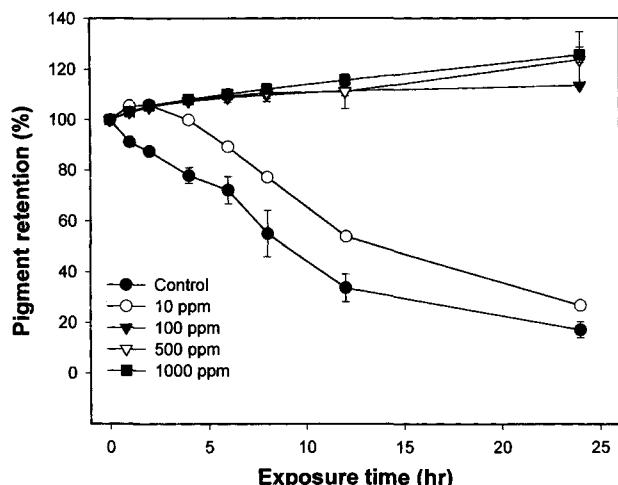


Fig. 3. Effect of EDTA concentration on the photostability of purple-fleshed sweet potato anthocyanin exposed under the white light of 20,000 lux at 20°C.

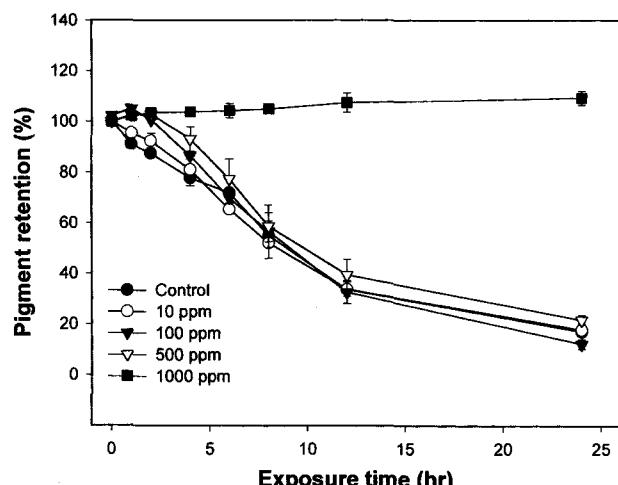


Fig. 4. Effect of sodium ascorbate concentration on the photostability of purple-fleshed sweet potato anthocyanin exposed under the white light of 20,000 lux at 20°C.

였으며, 이는 copigmentation 효과에 의해 것이라고 보고하였다. Lee 등⁽⁷⁾은 자색고구마 anthocyanin 색소를 일광과 형광 조건에서 저장하였을 경우 10일 경과 후 3.3%와 32.0% 잔존하였다고 보고하였으며, 색소의 감소경향은 본 연구결과와 잘 일치하였다. Carlsen과 Stapelfeldt⁽¹⁷⁾는 elderberry extract의 anthocyanin 색소에 대해 313, 366 및 436 nm의 단일파장에서 광안정성을 조사한 결과 색소의 광안정성에 영향을 미치는 인자는 색소액의 pH 보다는 자외선이 보다 큰 영향을 나타낸다고 하였다. Anthocyanin 색소의 광안정성은 대상 anthocyanin의 종류에 따라 다르며, 같은 원료에서 얻은 anthocyanin이라 하더라도 사용하는 광원이나 광의 파장에 따라 달라질 수 있다. 광이 anthocyanin 색소의 분해에 영향을 미치는데 중요한 요소로 작용하는 것은 산소의 존재 유무이다. Carlsen과 Stapelfeldt⁽¹⁷⁾는 elderberry extract의 광에 대한 영향을 조사하는 조건으로 공기가 포화된 상태에서 조사하였으며, Yamasaki 등⁽¹⁴⁾은 anthocyanin의 photobleaching에는 산소가

요구된다고 하였다. 따라서 anthocyanin이 광에 의해 분해되는 것은 광에 의한 영향만으로 해석할 수는 없으며 anthocyanin 색소가 파괴되는 것은 산화작용에 기인하며 이 때 광이 반응을 촉진시키는 것으로 판단된다. 따라서 anthocyanin 색소의 산화를 방지하므로 광에 의한 영향이나 색소의 파괴를 감소시킬 수 있다.

첨가제의 농도에 따른 광안정성

자색고구마 색소의 광안정성 증진에 효과가 있는 것으로 나타난 EDTA와 sodium ascorbate의 최적농도를 결정하기 위하여 이들의 농도를 10, 100, 500 및 1,000 ppm으로 조절하여 안토시아닌의 광안정성에 대한 효과를 조사한 결과는 Fig. 3 및 4와 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 EDTA를 10 ppm 첨가했을 때에는 광에 노출시킨지 12시간 후에 52%의 잔존률을 나타내고, 24시간 경과 후에는 34%의 잔존률을 보여 대조구에 비해서는 약간의 내광성 효과가 있었으나 큰 효과를 얻진 못하였다. 반면에 100, 500 및 1,000 ppm 첨가구는 내광성 효과를 나타냈다. 따라서 EDTA를 단독으로 사용할 경우 약 100 ppm 정도의 농도를 사용하는 것이 좋을 것으로 생각된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 sodium ascorbate를 첨가한 경우는 대조구와 10, 100 및 500 ppm 첨가구의 감소가 거의 동일한 경향으로 나타나서 500 ppm 이하의 농도에서는 자색고구마 anthocyanin 색소의 광안정성 증진 효과가 없음을 알 수 있었다. Bridle과 Timberlake⁽¹⁵⁾는 일본에서 생산되는 적양배추 anthocyanin 색소의 안정화를 위해 flavonol이나 수용성 항산화제를 첨가한다고 하였다. 본 연구에서도 자색고구마 anthocyanin 색소액에 수용성 항산화제를 첨가함으로서 색소의 광안정성을 증가시킬 수 있었다. 그러나 최적의 항산화제의 종류와 최적 사용농도를 결정하기 위해 보다 세밀한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

요약

자색고구마에서 anthocyanin 색소를 추출한 후 EDTA, gallic acid, phosphoric acid, propyl gallate 및 sodium ascorbate 등을 첨가하여 20°C에서 20,000 lux의 백색광을 조사하면서 색소의 광에 대한 안정성을 살펴보았다. EDTA와 sodium ascorbate가 자색고구마 색소의 광안정성을 증진시켰으며, 이들은 각각 100 ppm, 1,000 ppm 이상 사용하였을 때 효과가 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구를 지원해 준 목포대학교 식품산업기술연구센터에 감사드립니다.

문헌

- Francis, F.J. Food colorants: anthocyanins. CRC Crit. Rev. in Food Sci. Nutr. 28: 273-314 (1989)
- Timberlake, C.F. and Bridle, P. Distribution of anthocyanins in food plants. pp. 125-162. In: Anthocyanins as Food Colors. Markakis, P. (ed.). Academic Press, New York, USA (1982)

3. Henry, B.S. Natural food colors. 2nd ed. pp. 39-78. In: *Natural Food Colorants*. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. (eds.). Blackie and Son Ltd., Glasgow, Great Britain (1996)
4. Markakis, P. Anthocyanins and their stability in foods. *CRC Crit. Rev. in Food Technol.* 4: 437-456 (1974)
5. Mazza, G. and Brouillard, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chem.* 25: 207-225 (1987)
6. Kim, S.J., Rhim, J.W., Lee, L.S. and Lee, J.S. Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 345-351 (1996)
7. Lee, L.S., Rhim, J.W., Kim, S.J. and Chung, B.C. Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 352-359 (1996)
8. Lee, L.S., Chang, E.J., Rhim, J.W., Ko, B.S. and Choi, S.W. Isolation and identification of anthocyanins from purple sweet potatoes. *J. Food Sci. Nutr.* 2: 83-88 (1997)
9. Lee, L.S., Kim, S.J. and Rhim, J.W. Analysis of anthocyanin pigments from purple-fleshed sweet potato (Jami). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 555-560 (2000)
10. Lee, J.W., Lee, H.H., Rhim, J.W. and Jo, J.S. Determination of the conditions for anthocyanin extraction from purple-fleshed sweet potato. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 790-795 (2000)
11. Rhim, J.W., Lee, J.W., Jo, J.S. and Yeo, K.M. Pilot plant scale extraction and concentration of purple-fleshed sweet potato anthocyanin pigment. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 808-811 (2001)
12. Yoon, J.M., Cho, M.H., Hahn, T.R., Paik, Y.S. and Yoon, H.H. Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 211-217 (1997)
13. Yoon, J.M., Hahn, T.R. and Yoon, H.H. Effect of copigmentation on the stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 733-738 (1998)
14. Yamasaki, H., Uefuji, H. and Sakihama, Y. Bleaching of the red anthocyanin induced by superoxide radical. *Arch. Biochem. Biophys.* 332: 183-186 (1996)
15. Bridle, P. and Timberlake, C.F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. *Food Chem.* 58: 103-109 (1997)
16. Kalt, W., McDonald, J.E. and Donner, H. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *J. Food Sci.* 65: 390-393 (2000)
17. Carlsen, C. and Stapelfeldt, H. Light sensitivity of elderberry extract. Quantum yields for photodegradation in aqueous solution. *Food Chem.* 60: 383-387 (1997)

(2001년 11월 27일 접수)