

뽕은감 Carotenoid의 색소 안정성

강미정^{1†} · 윤경영¹ · 성종환² · 이광희¹ · 김광수¹

¹영남대학교 식품영양학과, ²밀양대학교 식품과학과

The Stability of Carotenoid Pigments in Astringent Persimmon(*Diospyros kaki*) Consumed in Korea

Mi-Jung Kang^{1†}, Kyung-Young Yoon¹, Jong-Hwan Seong², Kwang-Hee Lee¹ and Kwang-Soo Kim¹

¹Dept. of Food and Nutrition, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

²Dept. of Food Science, Miryang National University, Miryang, 627-702, Korea

Abstract

Studies on extraction and color stability of carotenoids from astringent persimmon(*Diospyros kaki*) were performed to provide the basic information for the utilization of persimmon pigment as a new source of natural food colorant. The major carotenoids in astringent persimmon were *beta*-cryptoxanthin, lycopene and *beta*-carotene. *Beta*-cryptoxanthin was the first major pigment and lycopene the next. Total carotenoid content in persimmon calculated as *beta*-carotene equivalent was 107.4 $\mu\text{g/g}$. The data indicated that the astringent persimmon was a good source of carotenoid pigment. The physical and chemical stabilities of carotenoid from astringent persimmon were investigated at various conditions of temperature, pH and antioxidant. The effects of oxygen and light on the stability of carotenoid pigment has been investigated. The factors that cause the discoloration were visible light, temperature above 60, pH below 5 and oxygen. Especially, the carotenoid pigment was very sensitive to light and oxygen. Carotenoid stability was much improved with increasing nitrogen concentration in the atmosphere. Persimmon pigments have been found to be most stable at 5~10. And tocopherol was the most effective inhibitor of the pigment discoloration.

Key words : *Diospyros kaki*, astringent persimmon, carotenoid, pigment stability.

서 론

감은 단감과 뽕은감으로 크게 나눌 수 있는데, 단감은 저장방법의 확립으로 저장·유통에 어려움이 적어 계절에 관계없이 이용 가능하고 거의 전량이 생과로 이용된다. 뽕은감은 전국적으로 재배되어 생산량은 단감에 비해 많으나 뽕은 맛으로 인해 생과로의 이용이 어렵고 적절한 저장방법이 없어 주로 꺾임이나 연시, 감식초 등으로 가공, 소비되고 있다. 그러나 노동력이 부족한 농가 현실을 고려할 때 상당부분의 뽕은감이 농가에 방치되고 있어 적절한 소비 방안이 필요한 실정이다.

이러한 관점에서 carotenoid가 풍부한 뽕은감을 이용하여 천연색소로의 개발 가능성을 타진하여 새로운 이용 방안을 마련하고자 하였다. 현재 carotenoid는 인공색소의 기피로 점

차 그 소비가 증가하고 있고, 다양한 천연물로부터 carotenoid를 추출·분리하여 천연색소로의 이용성과 안정성을 검토하고자 하는 연구가 증가 추세에 있다. 천연색소로 이용되고 있는 carotenoid는 annato(bixin), carrot extract(β -carotene), alfafa extract(lutein), paprika extract(capsanthin) 등으로, 식품이나 동물사료에서 천연 착색제뿐 아니라 vitamin A 결핍을 예방하거나 보완하는데도 이용되는 등 광범위하게 사용되고 있다. 특히 β -carotene과 같은 일부 carotenoid에서는 항산화 효과 및 항암효과가 보고되고 있고 피부암을 감소시키거나 폐암의 위험도를 줄이는 작용이 밝혀지면서 그 이용가치가 크게 증대되고 있다(Gross J 1987, Gross J 1991).

감의 carotenoid 색소에 관한 연구로는 1935년 Schön(1935)을 필두로 하여 Curl(1960)과 Gross(1987), Ebert & Gross(1985)에 의해 그 연구가 행해졌으나 그 재료가 Fuyu 종이거나 Hachia 종 같은 일본품종에 국한되어 있고 국내 감품종에 관한 색소 연구가 전무한 실정이다. 더욱이 carotenoid는 분자 내에 공액 이중결합을 가지고 있어 산소, 온도, 수분 등의 영향을 받아 쉽게 자동산화 되고(Teixeira et al 1981, Chen BH 1992, Arya et al 1979), 빛의 영향으로 광산화(Pesek &

본 연구는 영남대학교 학술조성연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

†Corresponding author : Mi-Jung Kang, Tel: 053-810-2874, E-mail: mj kang@yumail.ac.kr

Warthesein 1987)되거나 lipoxygenase 등의 작용으로 효소적 산화(Kanner & Mendel 1977)가 일어나기 쉬운 불안정한 색소 이어서 천연색소로 carotenoid를 식품에 이용하려면 색소의 안정성이나 착색성 등의 검토가 필수적이고 그 외 이화학적 성질을 구명하는 것이 중요하다. 하지만 뽕은감에서 분리한 carotenoid 색소가 가지는 이화학적 성질이나 색소 안정성에 관한 연구가 거의 없어 뽕은감을 새로운 색소 자원으로 개발할 때 활용할 만한 연구자료가 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 적절한 이용방안이 필요한 청도산 뽕은감으로부터 carotenoid 색소를 추출하여 색소 조성 및 색소 안정성에 미치는 요인을 분석함으로써 감 색소를 색소 자원으로 활용하는데 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 뽕은감은 청도 반시품종을 사용하였으며, -70°C deep freezer에 보관하면서 필요시에 해동하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) Carotenoid 색소추출 및 색소용액 조제

뽕은감으로부터 carotenoid 색소의 추출 및 분리는 Philp & Chen(1988a, 1988b)의 방법을 변형하여 행하였다. 즉, 뽕은감 50g을 세절하여 350 mL methanol과 1g MgCO_3 를 가하여 마쇄한 다음 흡입여과하여 남은 잔사를 acetone-petroleum ether mixture(80:20, v/v) 350 mL로 색깔이 남지 않을 때까지 재추출하여 여과액과 혼합하였다. 추출한 색소액에 함유되어 있는 chlorophyll과 triglyceride를 제거하기 위하여 일정량의 10% methanolic potassium hydroxide를 첨가하여 1시간 동안 저온에서 검화시켰다. 검화액은 일정량의 petroleum ether(PE)를 넣고 혼합한 뒤 carotenoid 색소를 PE층으로 이행시켰다. PE층은 다량의 증류수로 반복·세척하여 잔존하는 알칼리 물질과 chlorophyll을 제거하고, carotenoid를 함유한 PE 층만을 취하였다. PE 층은 anhydrous Na_2SO_4 를 가하여 탈수시킨 뒤 30°C 이하에서 감압농축한 후 chloroform 20 mL로 재용해하여 각 안정성 실험에 맞게 제조하여 사용하였다.

2) 색소 추출물의 분석

완숙감과 연시에서 추출한 색소액은 spectrophotometer로 300~600 nm에서 absorbance scanning하여 표준색소의 흡수 스펙트럼과 일치하는지 확인후 HPLC로 분석하였다. HPLC 분석조건은 455 nm에서 flow rate 1.0 mL/min, mobile phase

chloroform:acetonitrile solution(8:92, v/v), bondapak C_{18} column(300 mm×3.90 mm ID)으로 하였고, β -carotene을 표준품으로 사용하여 피크면적으로 색소의 양을 확인하였다.

3) Carotenoid 색소용액의 안정성 실험

감에서 분리된 carotenoid 색소용액에 빛, 온도, 산소, pH 및 항산화제를 처리하였을 때 흡광도와 색차(ΔE)의 변화를 측정하여 색소 안정성에 미치는 요인인자를 분석하였다. 흡광도는 색소용액의 최대 흡수파장에서 spectrophotometer로 측정하였고, 각 색소액은 흡광도가 1.0 이하가 되도록 제조하여 사용하였다. 색차는 색도계(Minolta, CR-200, Japan)를 사용하여 L(백색도), a(적색도), b(황색도)값을 측정된 뒤, Hunter식($\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$)에 의하여 구하였다.

(1) 빛의 영향

빛에 대한 안정성을 측정하기 위하여 흡광도 1.0 이하가 되도록 제조한 색소용액을 일광 조건에서 15일간 저장하면서 탈색 정도를 흡광도와 색차의 변화로 나타내었다. 각 구간은 일광 노출구와 암조건으로 나누었으며, 일광 노출구는 가시광선의 파장에 따른 영향을 파악하기 위하여 filter(red, yellow, green filter) 사용구로 나누어 행하였다.

(2) 온도의 영향

색소 용액의 열안정성은 5, 10, 20, 30 및 60°C 에서 15일간 저장하면서 흡광도 및 색차의 변화로 표시하였다. 각 구간은 빛의 영향을 최소화하기 위하여 암조건에서 행하였다.

(3) 산소의 영향

색소용액에 대한 산소의 효과를 알아보기 위하여 상부공기를 치환하지 않은 대조구와 상부공기를 산소로 치환한 산소처리구, 질소로 치환한 질소처리구로 나누어 행하였다. 각 구간은 빛의 영향을 최소화하기 위하여 암조건에서 15일간 저장하면서 흡광도와 색차의 변화로 나타내었다.

(4) pH의 영향

pH에 대한 안정성은 색소용액을 methanol로 희석시키고 acetic acid(glacial)로 pH 2~7 용액을 만들어 100 mL로 정용하여 최종 흡광도가 1.0 이하가 되도록 제조한 뒤 실온, 암조건에 두면서 흡광도와 색차의 변화로 측정하였다.

(5) 항산화제의 영향

항산화제가 감색소의 변색방지에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 tocopherol, BHT, vit C를 소량의 methanol로 용해한 후 색소 용액에 첨가하여 최종농도 0.1%, 흡광도 1.0이하가 되도록

록 조정한 다음 실온, 암조건하에 보존하면서 흡광도와 색차의 변화를 측정하였다. 항산화제의 첨가농도는 0.001, 0.1, 1.0%의 항산화제를 첨가했을 때 얻은 예비실험결과를 바탕으로 0.1%로 선정하였다.

결과 및 고찰

1. 색소의 특성 및 함량

완숙된 뽕은감과 연화된 연시로부터 분리된 carotenoid 색소용액은 각각 461.5와 462.5 nm에서 최대흡수파장을 나타내었다. UV/Visible spectrum에서 피크 패턴을 비교한 결과 carotenoid 표준 혼합액과 그 패턴이 유사하였고, 최대흡수파장도 비슷한 특성을 나타내어 본 실험에서 추출한 색소액이 상당히 정제된 carotenoid 추출물임을 확인한 후 HPLC로 색소 함량을 분석하였다. 그 결과, Table 1과 같이 청도산 뽕은감의 주요 carotenoid는 lycopene, β-cryptoxanthin, β-carotene 이었고, β-cryptoxanthin이 총 carotenoid 함량 중 절반 이상을 차지하는 주요 성분임을 알 수 있었다. 이와 관련하여 Curl (1960)은 Hachia종에서 감 carotenoid를 분리한 결과, 총 carotenoid의 84%가 xanthophyll 류이며, 이중 cryptoxanthin이 38% 이상 존재한다고 보고하였다. Brossard & Mackinney (1963)는 Fuyu, Honan Red 및 Tamopan 종에서 총 carotenoid의 30~35%가 β-cryptoxanthin이 차지한다고 보고하여 국내 청도산 뽕은감과 carotenoid 조성에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Carotenoid의 함량은 같은 뽕은감이라도 완숙감보다 연시 상태의 것이 107.4 μg/g으로 월등히 높게 나타났고, 주요 조성에는 차이가 없으나 연시에서 β-cryptoxanthin과 lycopene이 특징적으로 증가하는 경향이였다. 이러한 결과는 Gross(1987) 및 Ebert & Gross(1985)가 Triumph 종에서 과육과 과피가 모두 숙성됨에 따라 carotenoid 함량이 증가되었고, 완숙감의 경우 cryptoxanthin 외에 lycopene, β-carotene이 주성분이었다는

Table 1. Main composition and content of carotenoids in astringent persimmon

Carotenoids	Contents(μg/g)	
	Mature persimmon	Soft persimmon
Lycopene	7.4	29.6
β-Cryptoxanthin	47.4	62.0
β-Carotene	8.8	15.8
Total carotenoid(μg/g)	63.6	107.4

Calculated from the area of each peak to the total area. Total carotenoid was calculated as the sum of concentrations of all observed peaks measured at 455 nm.

보고와 일치하는 결과였다. 총 carotenoid 함량은 측정하는 기조건이나 분석방법, 품종간의 차이 등으로 다소간의 차이가 발생할 수 있으나 Philp & Chen(1988a)은 california산 감에서 총 carotenoid 함량을 43.0 μg/g으로, Brossard & Mackinney (1963)는 Fuyu 종에서 65.0 μg/g, Tampan 종에서 61.0 μg/g으로, Ebert & Gross(1985)는 Triumph 종에서 310 μg/g으로 각각 보고하여 청도산 뽕은감이 다른 감품종에 비해 carotenoid 함량이 높은 편임을 알 수 있었다. 또한 옥수수(Weber EJ 1987), 호박(Matsumo et al 1986), 레몬(Cross J 1987), 망고(Gross J 1987) 등에서 분석한 carotenoid 함량과 비교해 볼 때도 청도산 뽕은감의 색소함량이 월등히 높았고, provitamin A로 전환이 가능한 cryptoxanthin이 풍부하여 우리나라에서 생산되는 감을 이용하여 색소 자원으로 활용하기 위한 방법을 모색해 볼 필요가 있을 것으로 추정된다.

2. 빛의 영향

청도산 뽕은감에서 추출된 색소액에 carotenoid가 풍부한 것을 확인한 후 빛이 색소 안정성에 미치는 영향을 분석하고자 일광에 의한 경시적 변화를 흡광도와 색차로 나타내었다. 그 결과, 흡광도는 Fig. 1과 같이 일광 노출구의 경우 0.936±0.016이던 것이 저장초기인 3일째에 0.092±0.024로 급격히 감소된 뒤 저장 6, 9일째에 0.038±0.012, 0.002±0.001로 낮아졌다. 반면 암조건의 경우 저장 15일에도 흡광도가 0.745±0.006을 나타내었다. 색차의 경우 색차값이 적어질수록 탈색 현상이 심화되어 시료용액이 밝아짐을 의미하는데, 일광 노출구는 암조건과 달리 저장기간에 따라 현저하게 색차가 떨어지는 것으로 나타나 carotenoid 색소용액이 직사광선에 매우 불안정하여 퇴색현상이 심한 것으로 나타났다(Fig. 2). 이러한 결과는 Pesek & Warthesen(1987)이 야채즙스를 광선에 저장시 carotenoid의 파괴가 심하여 즙스에 퇴색현상이 일

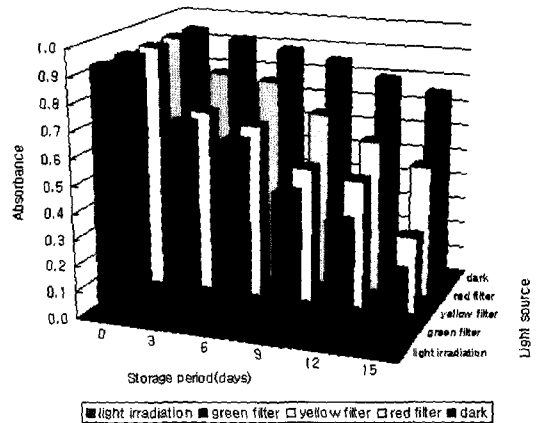


Fig. 1. Effect of light on the stability of persimmon carotenoid.

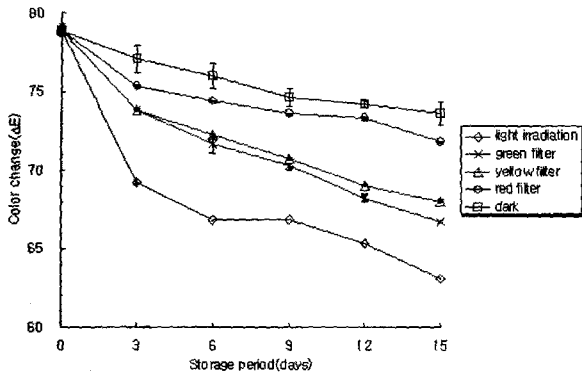


Fig. 2. Color change(ΔE) of persimmon carotenoid stored by light exposure.

어났다는 보고와 유사하며, Gross(1991)나 Carnevale et al (1980)은 carotenoid가 광선에 민감하여 빛의 존재하에 산화가 촉진된다고 보고한 것과 일치하였다.

일광에 의한 탈색효과를 방지하기 위하여 일광 노출구에 green, yellow 및 red color의 filter를 처리한 경우, Fig. 1에서와 같이 green과 yellow filter 처리구는 흡광도 0.936±0.016가 저장 6일에 0.648±0.010과 0.661±0.014, 저장 15일에 0.220±0.013과 0.292±0.007로 다소 완만한 감소가 일어났다. Red filter 처리구는 저장 15일에도 흡광도가 0.507±0.011로 탈색 효과가 매우 적게 나타났다. Filter 사용에 따른 색차의 변화도 green, yellow, red filter 순으로 색차가 낮아짐을 볼 수 있어 탈색방지 효과는 green이나 yellow filter 보다는 red filter를 사용했을 때 그 효과가 높은 것으로 나타났다(Fig. 2). 이러한 결과는 각 filter의 특성으로 보아 가시광선 중 파장 영역이 carotenoid의 변화에 미치는 영향에 차이가 있기 때문으로 생각된다.

이상의 결과와, 건조당근에서 carotenoid 파괴 정도가 저장 수명을 결정하는 중요한 요인이며 총 carotenoid의 45%가 파괴되면 이취가 발생되어 상품 가치를 떨어뜨리게 된다며 carotenoid의 산화방지의 중요성을 강조한 Arya et al(1979)의 보고를 고려할 때, carotenoid가 풍부한 제품은 변색 방지를 위해 일광차단이 절대적으로 요구되나 상품성을 고려할 경우 붉은색을 포장재질로 사용함으로써 변색 방지 효과와 더불어 상품성 향상에 기여할 것으로 사료된다. 또한 인공 합성 색소의 안전성 문제가 제기됨에 따라 새로운 천연 식용 색소원의 개발과 다양한 추출방법이 연구되고 있는데 감 색소뿐 아니라 carotenoid의 공업적 생산과정이나 색소 추출작업을 붉은 조명이나 노란 조명하에서 행하므로써 carotenoid 산화를 방지하는데 그 효과가 클 것으로 기대된다.

3. 온도의 영향

Fig. 3은 carotenoid 색소용액에 미치는 온도의 영향을 흡광

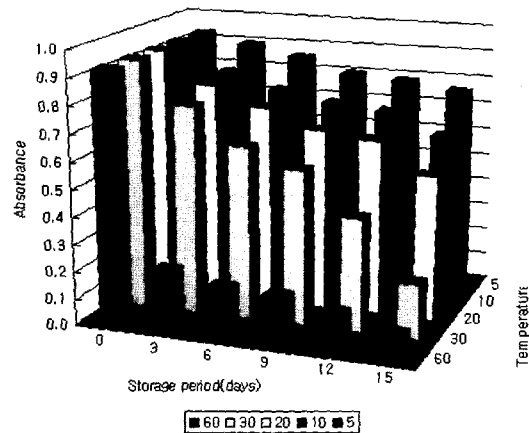


Fig. 3. Effect of temperature on the stability of persimmon carotenoid.

도의 변화로 나타난 것으로 흡광도 0.926±0.011이던 색소 추출물이 5, 10 및 20 °C에서 저장 15일 동안 저장하였을 때 흡광도가 각각 0.763±0.015, 0.635±0.014, 0.535±0.009 이었으며, 저장온도가 상승함에 따라 완만히 감소하는 경향이였다. 반면, 30과 60 °C에서 15일 동안 저장하였을 경우에는 흡광도가 각각 0.203±0.008 및 0.089±0.009로 급격히 감소하여 온도가 높을수록 흡광도의 감소현상이 현저하여 감의 carotenoid 색소는 30 °C 이상의 열에 대해 안정성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Shim et al(1994)이 분리한 감 껍질의 carotenoid의 열안정성 실험에서 40°C 이상의 온도에서 색의 변화가 일어난다고 보고한 것과 유사하였다.

Fig. 4는 색소용액의 색차값을 저장온도에 따라 나타낸 것으로 온도가 높아질수록 백색 표준판과의 색차가 점점 감소되는 경향을 나타내 외관상으로 색상이 밝아지는 경향을 보였다. 특히 30°C와 60°C에서 저장시 67.09±0.19 이던 색차가 저장 15일에 58.17±0.76과 56.84±0.89로 급격히 감소되는 경향을 나타내어 carotenoid 탈색이 현저함을 나타내었다.

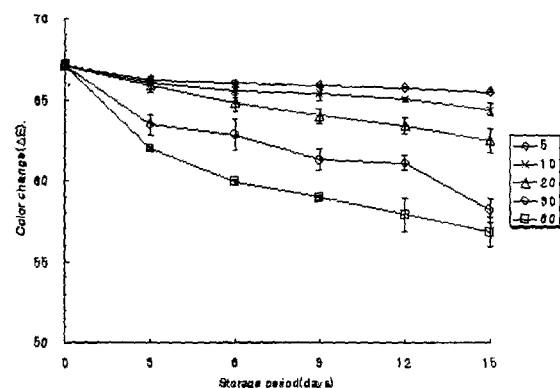


Fig. 4. Color change(ΔE) of persimmon carotenoid stored by different temperature.

이상의 결과로 carotenoid의 산화 분해에 온도가 미치는 영향은 직사광선보다는 다소 적은 영향을 미치지만 60℃ 이상의 온도에서는 산화 분해가 매우 증가되는 것으로 보인다. 그러나 수산기를 가진 cryptoxanthin은 탄화수소계인 carotene 류보다 열에 의한 산화에 안정하다는 Choi & Ha(1994)의 보고로 미루어 β-cryptoxanthin이 풍부한 감 carotenoid의 경우 색소원으로서의 개발에 다소 안정적일 것으로 추정된다. 더불어 carotenoid가 풍부한 가공식품이나 감을 이용한 가공품의 경우 가능한 저온에서 가공·저장·유통하는 것이 변색 방지에 효과가 있으리라 생각된다.

4. 산소의 영향

감 색소용액에 산소가 미치는 영향은 저장 중에 흡광도의 변화로 나타내었는데, 그 결과는 Fig. 5와 같았다. 상부 공기를 치환하지 않은 대조구에 비해 상부 공기를 산소로 치환한 처리구에서는 흡광도 1.000±0.002이던 것이 저장 3일째에 0.462±0.007로 급격히 감소한 뒤 저장 6일째 부터는 0.299±0.010, 0.248±0.007, 0.210±0.009 및 0.190±0.006으로 완만한 흡광도 감소를 나타내었다. 질소처리구의 경우 저장 15일에도 0.914±0.005의 흡광도를 나타내어 carotenoid의 변화에 산소가 큰 영향을 미치는 것으로 나타났고, 산소에 의한 탈색 현상은 상부 공기를 질소로 치환함으로써 방지할 수 있었다. 산소 노출에 따른 색차의 변화는 Fig. 6과 같았다. 산소처리구는 66.09±0.11이던 색차값이 저장 15일에 57.33±0.55로 크게 감소하여 산소에 의한 carotenoid 산화가 증가되는 것으로 나타났으나 질소 처리구는 가장 낮은 색차 감소를 나타내어 질소가스 존재하에서 carotenoid 자동산화가 지연되는 결과를 얻었다.

이와 관련하여 Han(1990)은 carotenoid가 산소에 의해 급속히 탈색되며 β-carotene의 분해에 산소가 중요한 요인으로 작

용한다고 보고하였다. Ramakrishna & Francis(1973)는 파프리카에서 추출한 carotenoid를 대기하에서 가열한 것보다 질소가스 존재하에 가열시 carotenoid 색소 보존에 바람직하다고 하였다.

5. pH의 영향

감 색소용액에 대한 pH의 안정성을 조사한 결과는 Fig. 7과 같이 pH 2에서 pH 7으로 높아질수록 흡광도의 감소가 완만하였다. pH 2에서는 저장 6일째까지 0.760±0.006, 0.421±0.004 및 0.168±0.009으로 급격한 흡광도의 감소를 나타내다가 이후 완만한 감소를 보였다. pH 3에서 pH 5 사이에는 다소 완만한 흡광도 감소를 나타내었으나 구간간에 큰 차이가 없었다. pH 6과 7에서는 저장 15일에도 흡광도가 0.520±0.005와 0.657±0.011로 색소 파괴가 가장 적은 경향을 나타내었다. 일반적으로 carotenoid는 약산이나 알칼리에 강하여

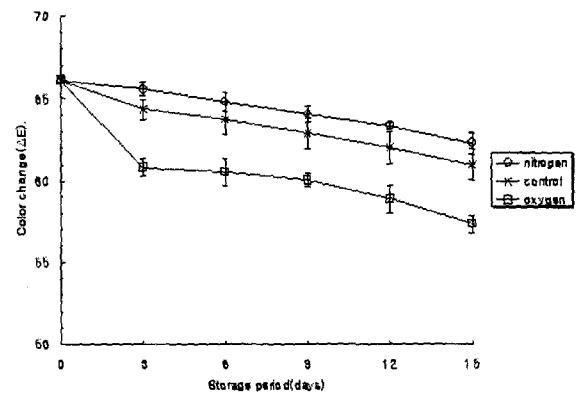


Fig. 6. Color change(ΔE) of persimmon carotenoid stored by oxygen exposure.

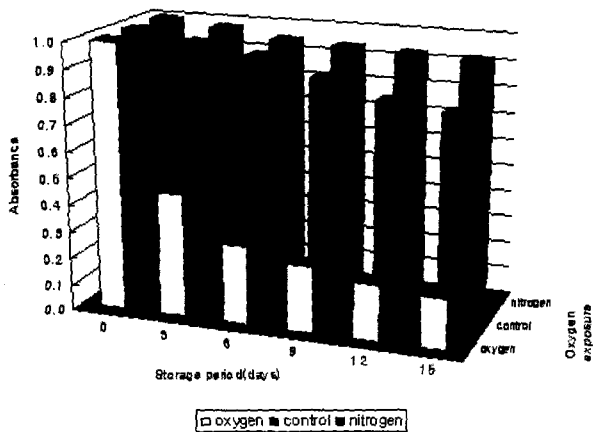


Fig. 5. Effect of oxygen on the stability of persimmon carotenoid.

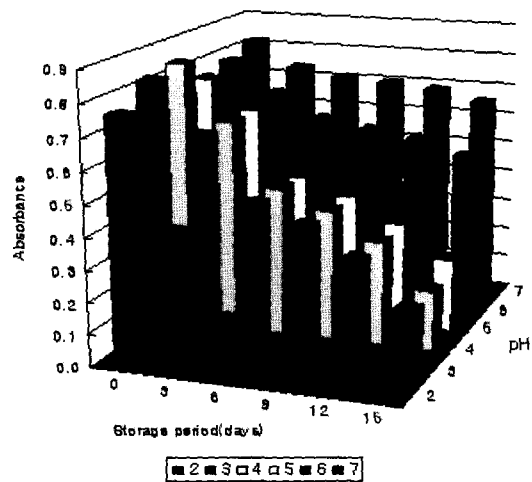


Fig. 7. Effect of pH on the stability of persimmon carotenoid.

산이나 알칼리에 의해 잘 변색되지 않는다(이와 신 1994)고 알려져 있으나 본 실험에서는 pH 5이하에서도 carotenoid의 탈색이 다소 일어났으며 특히 pH 2에서와 같이 낮은 pH에서는 carotenoid 산화가 뚜렷히 일어나 현저한 탈색현상을 보였다.

Fig. 8은 pH에 따른 색차의 변화를 비교한 것으로, pH가 감소할수록(특히 pH 5 이하부터), 저장기간이 길어질수록 색차가 급격히 감소하여 외관상으로 볼 때에 색상이 상당히 밝아짐을 알 수 있었다. 따라서 carotenoid 함유한 식품의 pH는 중성에 가깝게 유지하는 것이 변색방지에 효과가 있을 것으로 추정된다.

6. 항산화제의 영향

Carotenoid의 산화를 억제하는 방법에는 가열에 의한 효소의 불활성화, 산소의 제거, ascorbic acid와 같은 항산화제의 첨가 등(Gross J 1987, Gross J 1991)을 들 수 있는데 이들 방지책 중 감의 carotenoid에 대한 항산화제의 효과를 검토하고자 하였다. 항산화제는 변색 방지 효과가 있는 것으로 알려진 BHT, tocopherol 및 vit C를 색소 용액에 대해 최종농도 1.0%가 되도록 조정하여 흡광도와 색차의 변화를 측정하였다.

그 결과(Fig. 9), 대조구의 경우 1.000±0.002이던 흡광도가 저장 3일째에 0.776±0.006, 저장 9일째에 0.708±0.007, 저장 15일에 0.609±0.010으로 감소되었으며, 이는 대조구에 남아 있는 잔존산소에 의한 것으로 추정된다. Tocopherol 첨가구의 경우 흡광도가 저장 9일에 0.813±0.010, 저장 15일에 0.787±0.010으로 carotenoid 산화를 억제하여 변색 방지 효과가 뛰어난 것으로 나타났다. BHT 첨가구의 경우 항산화제를 처리하지 않은 대조구와 큰 차이가 없었고, vit C 첨가구의 경우 오히려 대조구보다 색소 안정성을 저해하는 것으로 나타났다.

색차(Fig. 10)에서도 tocopherol 첨가구의 색차 감소가 대조구에 비해 적었고 외관상의 색상 변화가 가장 적은 것으로 보아 carotenoid 산화를 지연하는 것으로 나타났다. BHT는 toco-

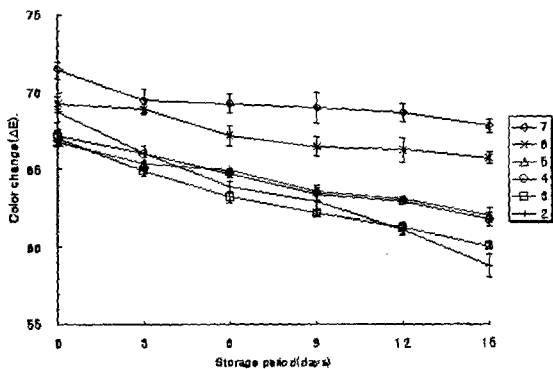


Fig. 8. Color change(ΔE) of persimmon carotenoid stored by different pH.

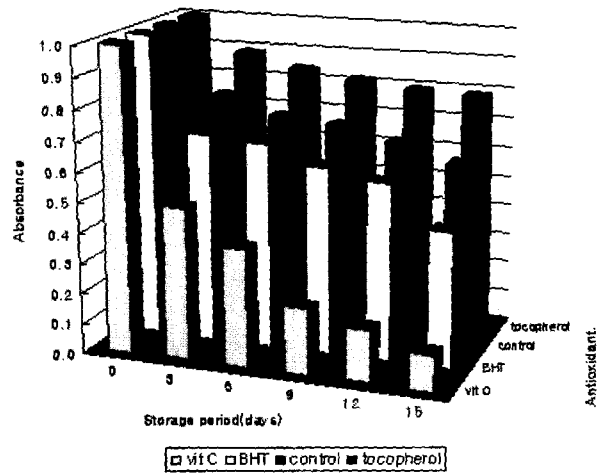


Fig. 9. Effect of antioxidant on the stability of persimmon carotenoid.

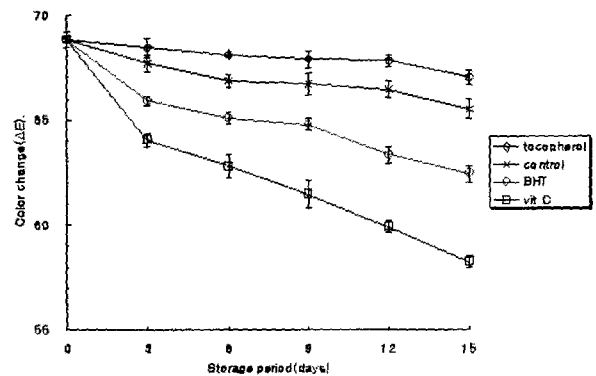


Fig. 10. Color change(ΔE) of persimmon carotenoid by antioxidant.

pherol 보다 다소 색차 감소가 크게 나타나 감 색소용액의 변색방지에는 그 효과가 낮았다. 이는 진도홍주색소의 변색방지에서 기존의 산화방지제로 알려진 BHT의 효과가 조금 낮았다는 Kim & Park(1992)의 보고와 일치하는 결과이었다. 반면, vit C는 대조구보다 색차 감소가 현저히 크게 나타났고 외관상의 탈색현상이 분명하여 색소용액에 대해 산화방지 효과를 기대하기 어려울 것으로 판단되었다.

야채나 과일즙 등의 산화방지제로 널리 사용되고 있는 vit C가 감 carotenoid 용액에서는 오히려 색소 안정성을 저해한 것은, vit C의 환원력에 의해 산화방지 효과가 나타나지만 ascorbic acid 자체가 내는 산에 의하여 carotenoid 파괴가 증가되기 때문인 것으로 추정된다. 또한 John & Steven(1980)이 L-ascorbic acid의 경우 항산화제 및 항갈변제로 인정되어서 식품, 음료 및 과일즙 등에 첨가되어 왔으나 조건에 따라서 오히려 지방산화를 촉진하는 경우가 있다는 보고와, Son et al(1996)이 양파 농축액에 대해 ascorbic acid가 대조구보다 색

차가 증가되어 갈색화를 촉진하여 오히려 항산화 효과를 나타내지 못한다는 보고와도 연관성이 있을 것으로 생각된다.

요약 및 결론

청도산 뽕은감으로부터 색소를 추출하여 carotenoid의 함량을 확인하고 carotenoid 색소의 안정성에 미치는 요인을 분석하고자 하였다.

뽕은감에서 분리된 색소용액에는 β -cryptoxanthin, lycopene, β -carotene이 주요 구성성분이었고, β -cryptoxanthin이 총 carotenoid 함량의 절반 이상을 차지하였다. 완숙감 보다는 연시의 총 carotenoid 함량이 두배 가까이 높았다. 연시에서 분리한 색소용액에 빛, 온도, 산소, pH 및 항산화가 미치는 영향을 흡광도와 색차로 분석한 결과, 감 carotenoid 색소용액의 변색에 미치는 인자는 일광조건, 60°C 이상의 고온, 낮은 pH이었다. 일광 노출에 따른 carotenod의 탈색현상은 filter를 사용함으로써 지연시킬 수 있었고, filter 사용시 green이나 yellow filter 보다는 red filter가 탈색방지에 효과가 높은 것으로 나타났다. 온도에 의한 carotenoid 산화는 20°C 이하로 저장시 지연시킬 수 있었고, 상부공기를 질소가스로 치환하여 잔존산소량을 줄였을 때 색소의 변색을 막을 수 있었다. Carotenoid 색소용액에 tocopherol은 산화방지 효과가 있어 carotenoid 변색을 지연하는 것으로 나타났으나 BHT나 vit C는 carotenoid 탈색을 오히려 초래하는 결과를 보였다. 따라서 적절한 이용방안 모색이 필요한 뽕은감의 경우 carotenoid 색소가 풍부하여 천연색소 자원으로의 개발 가능성이 높을 것으로 보이며, 천연 색소원으로 개발시 질소기류하에 낮은 온도, 어두운 곳이나 붉은 조명, 붉은 포장재질을 사용하여 보관하는 것이 carotenoid 탈색현상을 방지하는데 도움이 될 것으로 사료된다.

문헌

- Arya SS, Natesan V, Parihar DB, Vijayaraghavan PK (1979) Stability of carotenoids in dehydrated carrots. *J Fd Technol* 14: 579-586.
- Brossard J, Mackinney G (1963) The carotenoids of *Diospyros kaki*(Japanes persimmon). *Agricultural and Food Chemistry* 11(6): 501-503.
- Carnevale J, Cole ER, Crank G (1980) Photocatalyzed oxidation of paprika pigments. *J Agric Food Chem* 28: 953-956.
- Chen BH (1992) Studies on the stability of carotenoids in garland chrysanthemum(*Ipomoea* spp.) as affected by microwave and conventional heating. *Journal of Food Protection* 55(4): 296-300.
- Choi OC, Ha BS (1994) Changes in carotenoid pigments of oleoresin red pepper during cooking. *J Korean Soc Food Nutr* 23(2): 225-231.
- Curl AL (1960) The carotenoids of Japanese persimmons. *Food Res* 25: 670-674.
- Ebert G, Gross J (1985) Carotenoid changes in the peel of ripening persimmon(*Diospyros kaki*) cv Triumph. *Phytochemistry* 24(1): 29-32.
- Gross J (1987) Pigments in fruits. Academic Press, USA. p 135-150.
- Gross J (1991) Pigments in vegetables. AVI Book, USA. p 187-210.
- Han HO (1990) Effects of chlorophyll a, beta-carotene, and mixed-tocopherols on the thermal oxidation of lard in the presence or absence of incandescnet light irradiation. *MS Thesis*. Korea University, Seoul. p 4-5.
- John MS, Steven H (1980) Effects of storage temperature and duration on total vitamin C content of canned single-strength grapefruit juice. *J Agric Food Chem* 28: 417-421.
- Kanner J, Mendel H (1977) Carotene oxidizing factors in red pepper fruits(*Capsicum annum* L.)-peroxidase activity. *Journal of Food Science* 42(6): 1549-1551.
- Kim SJ, Park KH (1992) Studies on the storage stability of Jindo Hongju pigment. *Korean J Food Sci Technol* 24(2): 183-186.
- Matsuno T, Tani Y, Maoka T, Matsuo K, Komori T (1986) Isolation and structural elucidation of cucurbitaxanthin A and B from pumpkin *Cucurbita maxima*. *Phytochemistry* 25: 2837-2840.
- Pesek CA, Warthesen JJ (1987) Photodegradation of carotenoids in a vegetable juice system. *Journal of Food Science* 52(3): 744-746.
- Philp T, Chen TS (1988a) Development of a method for the quantitative estimation of provitamin A carotenoids in some fruits. *Journal of Food Science* 53(6): 1703-1706.
- Philp T, Chen TS (1988b) Separation and quantitative analysis of some carotenoid fatty acid esters of fruits by liquid chromatography. *Journal of Chromatography* 435: 113-126.
- Ramakrishnan TV, Francis FJ (1973) Color and carotenoid changes in heated paprika. *Journal of Food Science* 38: 25-28.
- Schön K (1935) Studies on carotenoids I.-the carotenoids of *Diospyros* fruits. *Biochem XXIX*: 1779-1782.
- Shim KH, Sung NK, Kang KS, Choi JS, Jang CW (1994)

- Isolation and physicochemical properties of carotenoid pigments from orange peels. *J Korean Soc Food Nutr* 23(1): 143-149.
- Son JY, Son HS, Cho WD (1996) Effects of some antibrowning agent on onion juice concentrate. *Korean Soc Food Nutr* 25(3): 529-534.
- Teixeira RO, Karel M, Saguy I, Mizrahi S (1981) Oxygen uptake and β -carotene decoloration in a dehydrated food model. *Journal of Food Science* 46: 665-669.
- Weber EJ (1987) Carotenoids and tocopherols of corn grain determined by HPLC. *JAOS* 64: 1129-1134.
- 이서래, 신호선 (1994) 최신 식품화학. 신광출판사, 서울, p. 311-313.
- (2004년 5월 28일 접수, 2004년 8월 11일 채택)