KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 11, No. 1 (1979)

植物性 色素의 利用에 關한 硏究

II. 꽃잎맨드라미(*Amaranthus tricolor* L.) Anthocyanin色素의 安定性

金 光 秀 · 李 相 稷 · 尹 泰 憲*
嶺南大學校 食品營養學科 · *高麗人蔘硏究所 生理硏究室

(1979년 1월 16일 수리)

Studies on the Utilization of Plant Pigments

II. Stability of Anthocyanin Pigments in Ganges Amaranth

Kwang-Soo Kim, Sang-Jik Lee and Tai-Heon Yoon*
Dept. of Food and Nutrition, Yeungnam University, Daegu and
**Plant Physiology Lab., Korea Ginseng Research Institute, Seoul*

(Received January 16, 1979)

Abstract

In order to evaluate the utility of the anthocyanins of *Amaranthus tricolor* L. as an edible pigment, the present study was undertaken to investigate the effects of pH, temperature, ascorbic acid, sugars and their degradation products, quercetin, thiourea, sodium pyrophosphate and metal ions on the stability of the anthocyanins in the model systems. The results obtained from this study were as follows.

1. The degradation of total anthocyanins was retarded as the pH levels decreased from 8.0 to 1.0. At pH 1.0, however, the initial degradation reaction proceeded faster than at pH 2.0 to 3.0
2. On heating in buffered aqueous solution at 80°C, the total anthocyanin content was higher at pH 2.0 than other pH levels. Increasing the storage temperature accelerated greatly the pigment degradation. In darkness at 40°C, after 10 days, only 19% of the original amount was left, while at 2°C, under the same conditions of storage, approximately 90% of the pigment was retained. The half-life of the pigment, 63.0 days at 2°C, shortened to 1.7 days at 40°C.
3. An increase in ascorbic acid concentration from 0.15 to 0.50 mg/ml lowered the anthocyanin retention.
4. There was no significant difference between glucose and fructose in anthocyanin degradation effect. Furfural was more effective than other sugar degradation products, formic acid or levulinic acid in accelerating anthocyanin breakdown.
5. Neither quercetin nor sodium pyrophosphate had a protective effect on the anthocyanins in the presence of ascorbic acid, while, in the systems 0.5 or 1 mg/ml of thiourea with 150 μg/ml of ascorbic acid, the loss of anthocyanins was significantly reduced.
6. Both mercuric and cupric ions in 30 ppm greatly accelerated anthocyanin degradation.

* 現 臨床營養硏究所 食品營養硏究室

서 론

많은 착색 과실제품의 변색에 관여하는 중요한 인자 중의 하나가 anthocyanin의 파괴인데 anthocyanin은 oxonium화합물이기 때문에 용액내에서 매우 불안정하며 과실제품의 가공과정이나 저장시의 여러 환경조건하에서 바람직하지 못한 구조적 변화에 수반하여 특징적인 赤~青色이 褐色으로 변하기도 한다. 따라서 anthocyanin을 함유하고 있는 식품들의 취급이나 가공처리과정에 있어서 anthocyanin의 變色機構 및 그 방지에 따른 문제점이 매우 중요한 과제로 등장하고 있다. 반면에 나무딸기잼이나 젤리와 같은 농축제품에는 anthocyanin이 너무 과잉으로 존재해 있어서 anthocyanase 등과 같은 효소에 의한 부분적 제거가 바람직할 경우도 있다.[1]

Anthocyanin의 파괴에 영향을 미치는 요인 중에서 딸기 anthocyanin에는 pH, 온도, ascorbic acid가, 기타 식품에 있어서는 pH, 온도, 산소, 광 등이 중요한 인자로 작용한다는 것이 알려져 있다.[2,3] 이 밖에도 糖類와 ascorbic acid를 포함하는 細胞構成物이 natural system이나 모델시스템에서 이 色素의 파괴에 주요한 역할을 한다.[2] 최근 Palamidis와 Markakis[4]는 熱水보다는 500ppm SO_2용액으로 anthocyanin을 추출한 것이 탄산음료수내의 포도 anthocyanin의 安定性을 높혔다고 보고하였으나 아직까지 이 色素를 安定化시키는데 별 진전이 없으며, Tinsley등[5]에 의한 질소나 공기중에서 糖類와 糖類 分解産物 존재시의 딸기 anthocyanin의 가열분해에 관한 연구를 비롯한 色素破壞의 제요인들에 대한 몇몇 反應速度論的 연구[6,7]가 raspberry, cranberry, 기타 과실제품에 대해 행하여 지고 있다.

본 연구에서는 우선 모델시스템에서 꽃잎맨드라미 anthocyanin의 安定性에 미치는 pH, 온도, ascorbic acid, 糖 및 그 分解産物, quercetin, thiourea, sodium pyrophosphate 그리고 金屬 이온 등의 영향을 조사하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험의 재료로는 完赤된 꽃잎맨드라미 상단부의 잎을 채취하여 사용하였다.

2. 방 법

1) Anthocyanin의 抽出·精製 및 含量測定

尹 등[8]이 행한 방법에 따라 anthocyanin을 抽出·精製하였고 含量測定도 역시 前報[8]와 동일하게 하였다.

2) 緩衝溶液

pH 1.0에서 2.0까지는 Clark-Lubs緩衝溶液 (0.2N KCl+0.2N HCl)을, pH 3.0에서 8.0까지는 McIlvaine 緩衝溶液(0.1M citric acid+0.2M Na_2HPO_4)을 사용하여 본 실험의 모든 反應系의 pH조건을 설정하였다.

3) Anthocyanin의 安定性 조사

① pH의 영향

pH가 anthocyanin의 安定性에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH를 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 및 8.0으로 구분하여 각 pH별 緩衝溶液 95 ml와 anthocyanin용액 5 ml (4.28 mg)를 합하여 100 ml로 하였다. 이 용액을 삼각 플라스크에 넣고 aluminium foil로 싼 고무마개로 막아 20°C의 暗所에 두고 일정 시간마다 적당량을 취하여 pH 1.0과 2.0 용액은 531 nm에서, pH 3.0과 5.0 용액은 533 nm, pH 7.0과 8.0 용액은 534 nm에서 吸光度를 測定함으로써 anthocyanin의 含量變化를 조사하였다.

② 온도의 영향

과실류 가공제품의 着色劑로 이용한다는 전제로 pH 3.0에서 2°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C로 구분하고 온도별로 anthocyanin용액 5ml와 緩衝液 95ml를 혼합하여 暗所에 두고 10일간 매일 色素殘存率을 測定하였다. 그리고 각 온도별 反應速度定數 (k)와 半減期 ($T_{1/2}$)는 King[9]의 방법에 따라 계산하였다.

$$k=\frac{1}{\text{anthocyanin conc}}\times\frac{\Delta\text{anthocyanin conc.}}{\Delta t}$$

$$T_{1/2}=\frac{0.693}{k}$$

여기서 anthocyanin conc는 殘存 anthocyanin含量 (mg), Δanthocyanin conc는 anthocyanin의 농도변화량(mg), Δt는 경과일수 (day)를 각각 표시한다.

가열에 따른 영향은 pH를 1.0, 2.0, 3.0, 5.2로 구분하여 80°C의 waterbath 중에서 상기 pH영향에서와 동일하게 처리한 후 10, 20, 30, 60, 90 및 180분마다 시료를 채취하여 냉각시킨 다음 흡광도를 측정하였다.

③ 糖類 및 그 分解産物의 영향

4.28×10^{-2}mg/ml의 anthocyanin을 含有한 pH 3.0의 citrate phosphate 緩衝液에 糖類로서 glucose와 fructose, 糖類分解産物로서 formic acid, levulinic acid 및 furfural을 각기 1M농도로 가하여 20°C의 暗所에 두면서 色素殘存量을 測定하였다.

④ 金屬 이온의 영향

金屬 이온의 영향은 Hg^{2+} ($HgCl_2$), Ag^{+} ($AgNO_3$), Zn^{2+}($ZnSO_4$), Fe^{2+}($FeSO_4$), Cd^{2+}($CdCl_2$), Cu^{2+}(CuS

Table 1. Model systems to examine the effects of ascorbic acid, quercetin, sodium pyrophosphate and thiourea on the stability of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.*

Model systems*	Anthocyanin (mg/100 ml)	Ascorbic acid (mg/100 ml)	Quercetin (mg/100 ml)	Sodium pyrophosphate (mg/100 ml)	Thiourea (mg/100 ml)	Cupric ion (ppm)
1	4.14	—	—	—	—	—
2	4.14	15	—	—	—	—
3	4.14	30	—	—	—	—
4	4.14	50	—	—	—	—
5	4.14	15	—	—	—	—
6	4.14	15	5	—	—	—
7	4.14	15	10	100	—	—
8	4.14	15	—	200	—	—
9	4.14	15	—	—	50	—
10	4.14	15	—	—	100	—
11	4.14	15	—	—	—	10
12	4.14	15	5	—	—	10
13	4.14	15	—	200	—	10

* All model systems were in common composed of citrate phosphate buffer, pH 3.0 and stood at 20°C in the dark.

O_4), Mn^{2+}($MnSO_4$), CO^{2+}($CO(CH_3COO)_2$), Al^{3+}($Al_2(SO_4)_3$) 및 Pb^{2+}($Pb(CH_3COO)_2$)등에 대해 조사하였는데 각 金屬 이온의 농도는 10 ppm과 30 ppm으로 하였고 pH 3.0의 citrate phosphate 緩衝液내에서 20°C의 暗所에 보관하면서 5, 10, 20일 째의 anthocyanin 殘存率을 조사·비교하였다.

⑤ Ascorbic acid, quercetin, sodium pyrophosphate 및 thiourea의 영향

Ascorbic acid(以下 AA로 略함), quercetin (Kishida Chem. Co., Japan), sodium pyrophosphate 및 thiourea의 영향은 Table 1과 같은 모델시스템하에서 조사하였다. 각 모델시스템에서의 처리조건은 pH 3.0의 citrate phosphate 緩衝液과 20°C의 暗所이었으며 8, 15, 70, 90, 120, 150, 180시간째의 吸光度를 測定하여 상호 비교하였다.

결과 및 고찰

1. pH의 영향

각 pH별 꽃잎멘드라미 anthocyanin의 安定性에 미치는 영향을 살펴본 결과는 Fig. 1에 표시되어 있는 바와 같이 pH가 8.0에서 1.0으로 낮아짐에 따라 anthocyanin의 殘存率은 높았으나 3일 경과시까지 色素의 파괴정도는 pH 2.0, 3.0에서보다 pH 1.0에서가 훨씬 더 빨랐다. 이와같은 현상은 pH가 높아짐에 따라 anthocyanin이 安定한 陽이온 型으로 부터 不安定한 非이온型으로 되었기 때문이며 pH 1.0에서 초기의 安定性減少는 加水分解에 의한 것으로 생각된다.

Meschter[10]에 의하면 딸기 anthocyanin은 pH 1.8에서 가장 安定하였으며 pH 1.8을 기준으로 pH의 증가와 감소는 色素의 安定性에 영향을 주었다고 보고하였으며 Daravingas와 Cain[2]도 모델시스템에서 black raspberry anthocyanin은 pH가 4.25에서 0.95로 감소함에 따라 色素의 殘存率이 높았으나 반면에 초기의 分解反應은 더 빨리 진행하였다고 보고하였다. 본 실

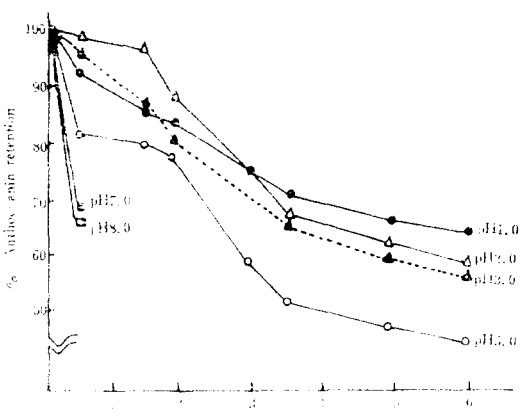


Fig. 1. Effect of pH on the retention of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.*. Buffers used were Clark-Lubs' and Macllvaine's as described in "Materials and Methods"

Table 2. Effect of pH on the thermal destruction of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.* in buffered aqueous solution at 80°C

pH	Time (min)						
	0	10	20	30	60	90	180
1.0	100	60.7	46.3	43.1	37.7	37.6	32.1
2.0	100	62.8	58.1	46.3	39.9	37.5	34.6
3.0	100	65.6	56.1	48.3	38.7	34.2	29.8
5.2	100	51.9	40.5	—	34.6	—	—

험의 결과에서도 역시 pH 1.0에서 色素殘存率이 가장 높았으므로 상기의 결과들과 유사함을 볼 수 있었다.

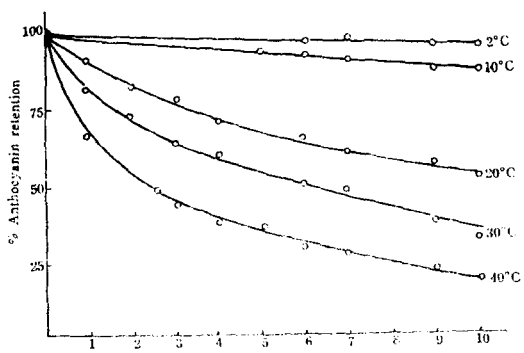
2. 온도의 영향

가열의 영향은 80°C의 緩衝液내에서 행하였는데 각 pH별 色素殘存率은 Table 2와 같다.

Anthocyanin 分解時의 反應速度는 일반적으로 100°C까지는 1次이며[11-14] pH 1~4의 영역에서 pH를 낮추면 고온에서 anthocyanin의 破壞速度가 감소되는데 pH 1.8부근이 최소이다.[14,15]

본 실험에서도 시간이 경과함에 따라 즉 180분 경과시 pH 1.0에서는 32.1%, pH 3.0에서는 29.8%였는데 비하여 pH 2.0에서는 34.6%가 殘存해 있어서 pH 1.0과 3.0에 비해 色素殘存率이 다소 높았다. 특히 pH 5.2와 3.0에서 5시간 경과했을 때에 赤色이 완전히 赤褐色으로 변함을 관찰할 수가 있었다.

pH 3.0의 citrate phosphate緩衝液에서 온도별 anthocyanin의 殘存率을 보면 Fig. 2와 같은데 온도가 상승함에 따라 色素의 殘存率이 감소됨을 볼 수 있다. 즉 40°C의 暗所에서는 10일후 19%정도 남아 있었는데 비하여 같은 기간동안 2°C의 暗所에서는 약 90%가 남아 있어서 殘存色素量이 4.5배나 많았다. 그리고 20°C의 손실량은 10°C의 손실량에 비하여 2.5배, 30°C의 손실량은 3.3배, 40°C의 손실량은 4.0배이었다. 또 각 온도별 色素殘存率로 부터 구한 反應速度定數 (k)와 半減期($T_{1/2}$)는 Table 3에 표시되어 있다.



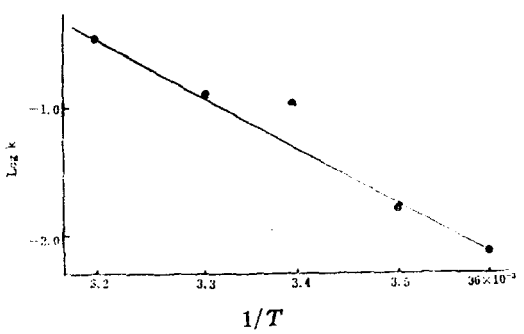
Time (days)

Fig. 2. Effect of storage temperatures on the retention of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.* in citrate-phosphate buffer, pH 3.0, in the dark

여기서 2°C의 半減期는 63일이었으나 10°C에서는 30.4일로서 1/2로 줄어 들었고 40°C의 半減期는 2°C에 비해서 1/40정도밖에 되지 않았다. 한편 Palamidis와 Markakis[4]는 탄산음료수내의 포도 anthocyanin의 安定性 조사에서 10°C暗所의 半減期가 525일, 동일조건의 38°C에서는 62일이었다고 하였으며 Meschter[10]도

Table 3. Reaction rate constants(k) and half-lives ($T_{1/2}$) of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.* at the various storage temperatures

Storage conditions (°C)	k(days^{-1})	$T_{1/2}$ (days)
2	0.0109	63.0
10	0.0228	30.4
20	0.0948	7.3
30	0.1775	3.9
40	0.4149	1.7



$1/T$

Fig. 3. Relationship between log k and $1/T$. k and T represent rate constant and storage temperature in Kelvin scale of anthocyanin degradation reaction, respectively

딸기 preserves anthocyanin의 경우 20°C에서 1,300시간이었으나 38°C에서는 240시간으로 급격히 감소했었다고 하였는데 본 실험의 20°C와 40°C의 半減期와는 큰 차이를 보여 주고 있다. 이것은 상기 보고자들과의 상이한 실험조건에서 오는 결과로 생각된다.

그리고 Table 3의 反應速度定數의 log값을 절대온도의 逆數 ($1/T$)에 대해서 plot (Fig. 3)하여 얻은 기울기를 Arrhenius式에 의거하여 구한 活性化에너지의 값은 18.93 kcal/mole이었다.

3. Ascorbic acid의 영향

Fig. 4는 AA의 농도에 따른 anthocyanin의 변화를 나타낸 것인데 180시간 경과후 對照區는 55%정도 남아 있었으나 AA 15mg 첨가구는 49%, 30mg구가 45%, 50mg 구가 42%정도로서 대체로 AA량이 증가할수록 色素의 破壞를 촉진함을 알 수 있었다.

과실쥬스의 붉은 색깔의 퇴색에 AA가 크게 관여할 것이라는 것이 Beattie등[16]과 Pederson등[17]에 의해서 처음으로 지적되었다. 그 후 Pederson과 그의 공동연구자들은 AA와 anthocyanin과의 사이에 상호작용이 일어날 것이라고 추정하였는데 이와 유사한 결과가 Nebesky등[18]에 의해서도 보고 되었으며, Markakis등[19]과 Starr와 Francis등[20]은 모델시스템에서 anthocyanin의 破壞는 AA와 산소가 단독으로 존재할 때보다 공존하에서가 그리고 Sondheimer와 Kertesz[21]는 AA의 호기적 산화하에서가 훨씬 더 컸었다고 보고하였다

상기 보고된 사실들과 본 실험의 결과를 미루어 볼 때 anthocyanin의 破壞因子는 AA분자 그 자체보다도 오히려 AA의 酸化生成物에 의한 것이 아닌가 생각된다. 즉 vitamin의 산화에 의해서 과산화수소가 생성되

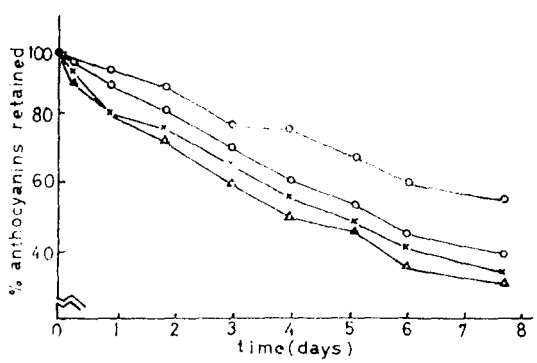


Fig. 4. Effect of ascorbic acid on the retention of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.* in citrate phosphate buffer, pH 3.0, at 20°C.
Notations: -●-, -○-, -×- and -△- represent control, 0.15 mg/ml, 0.30 mg/ml, and 0.50 mg/ml of ascorbic acid, respectively

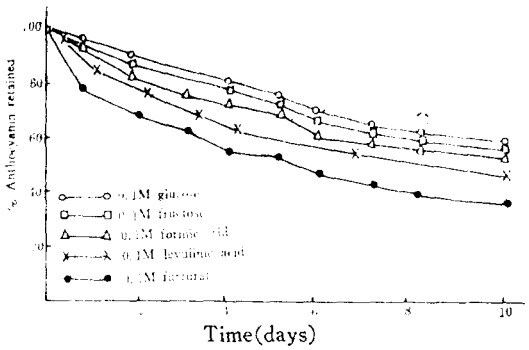


Fig. 5. Effects of sugars and their degradation products on the anthocyanins of *Amaranthus tricolor L.* in citrate phosphate buffer, pH 3.0, at 20°C

는데[22,23] 결국 AA의 산화로 생성된 free radical이 anthocyanin과 반응하여 분해산물을 생성하게 되므로 AA의 농도가 증가하게 되면 그만큼 더 생성된 free radical이 anthocyanin과 반응하게 되어 그 결과 色素殘存率이 낮아지게 되는 것으로 추정된다.

4. 糖類와 그 分解產物의 영향

糖類 (glucose, fructose)와 그 分解産物인 formic acid levulinic acid, furfural을 사용하여 pH 3.0, 온도 20°C에서 이들의 영향을 조사하였든 바 (Fig. 5) 糖類인 glucose와 fructose間에는 뚜렷한 차이를 인정할 수 없었다. 이 결과는 anthocyanin의 破壞가 glucose존재하에서보다 fructose존재하에서가 훨씬 더 빨랐다고 한 Tinsley와 Bockian[24]의 결과와는 일치하지 않는 바 이것은 이들의 실험조건이 온도 90°C, 糖類의 농도가 glucose 0.05M, fructose 0.25M, anthocyanin은 pelargonidin-3-glucoside로서 본 실험조건과 상이하였기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

糖類의 分解産物인 furfural이 anthocyanin을 가장 많이 파괴시켰는데 이 사실은 Meschter[10], Tinsley와 Bockian[24], Daravingas와 Cain[2]등의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 5-hydroxymethylfurfural은 acidic media에서 levulinic acid, formic acid로 분해되는데 이 分解物들의 anthocyanin에 대한 파괴영향은 5-hydroxymethylfurfural에 비해서 크지는 않으나 色素破壞에 대한 이들 산류의 영향은 특히 흥미롭다.

5. Quercetin, Sodium pyrophosphate 및 thiourea의 영향

Flavonol은 free radical acceptor로서 작용할 수 있고 또 金屬과 복합체를 형성할 수 있는 성질 때문에 脂質 등에 대해 강한 抗酸化劑的 성질을 갖고 있다.[25,26] 또

한 flavonol은 AA의 산화를 억제시킴으로서 anthocyanin의 破壞를 감소시킨다는 것이 Hooper와 Ayres[27]에 의해 보고되었고 최근에 Clegg와 Morton[28], Harper[29] 등은 실제로 모델시스템에서 AA에 대한 flavonol의 보호작용을 입증하였다. 그런데 이들은 flavonol의 보호작용은 AA의 自動酸化의 free radical 연쇄반응에 있어서 일종의 간섭에 기인한다고 하였고 flavonol중에서도 quercitrin보다 quercetin이 훨씬 강한 抗酸化劑 작용을 갖고 있다고 하였다.

Table 4에서 볼 때 AA존재하에서 quercetin을 5mg, 10mg첨가구는 180시간 경과후 AA단독 존재구보다도 色素殘存率이 더 낮아서 상기 보고된 사실들과는 상반된 결과로 quercetin의 AA에 대한 보호작용을 인정할 수 없었다.

Sodium pyrophosphate를 첨가하여 본 결과 quercetin 첨가구에 비해 色素殘存率이 높기는 하였으나 100, 200 mg 첨가구 다같이 차이가 없어서 sodium pyrophosphate 역시 quercetin과 마찬가지로 anthocyanin에 대한 보호작용을 인정할 수 없었다.

Cu^{2+}촉매하의 AA 호기산화속도를 줄이기 위해 전부터 사용되어 오던 金屬錯化劑인 thiourea가 본 꽃잎맨드라미 anthocyanin에 어떤 영향이 있는지 살펴보기 위해 100 ml당 50, 100 mg을 각각 첨가하여 보았는데 thiourea 50mg구에서는 色素殘存率이 59%, 100 mg구에서는 63%로서 anthocyanin 단독 존재시보다 4%, 8% 각각 증가하였으며 AA 15 mg구에 비해서도 역시 10%, 14% 각각 더 높았다.

Sondheimer와 Kertesz[21]는 산소존재하에 AA 50 mg thiourea 100 mg 온도 30°C에서의 色素殘存量이 90시간 경과시 75%로서 anthocyanin 단독 존재구와 비교하였을 때 그 양이 적었다고 하였으나 비슷한 조건에서 행한 본 실험에서는 thiourea 50 mg, 100 mg 첨가구 다같이 anthocyanin 단독구보다 色素殘存率이 높아서 앞으로 더 연구해 볼만한 흥미있는 사실이 아닌가 한다.

AA(15 mg/100 ml)와 Cu^{2+}(10ppm) 존재시에 色素損

Table 4. Retention of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.* in citrate phosphate buffer, pH3.0, 20°C, containing ascorbic acid, cupric ions, quercetin, sodium pyrophosphate and thiourea

Treatments*	Time (hrs.)							
	0	8	45	70	90	120	150	180
AN alone	100	100	96.1	79.4	69.4	64.2	62.9	55.3
AN-AA	100	100	85.3	72.9	66.2	60.0	54.1	49.1
AN-AA-Q (5 mg/100 ml)	100	88.2	68.2	66.5	60.6	55.3	51.5	47.7
AN-AA-Q (10 mg/100 ml)	100	86.5	67.1	63.5	60.3	54.1	50.6	46.8
AN-AA-SPP (100 mg/100 ml)	100	100	84.1	71.8	63.5	57.7	54.4	48.5
AN-AA-SPP (200 mg/100 ml)	100	100	85.3	74.1	64.1	60.0	50.0	50.0
AN-AA-Thiourea (50 mg/100 ml)	100	100	94.1	80.6	75.3	68.8	63.5	58.8
AN-AA-Thiourea (100 mg/100 ml)	100	100	97.6	80.6	76.1	71.8	65.9	62.5

* AN, AA, Q, and SPP represent anthocyanins (4.14 mg/100 ml), ascorbic acid (15 mg/100 ml), quercetin and sodium pyrophosphate, respectively. Values in the table are shown in % retention of anthocyanins.

Table 5. Loss of anthocyanins from *Amaranthus tricolor L.* in citrate phosphate buffer, pH 3.0, 20°C, containing ascorbic acid with or without addition of cupric ions

Treatments*	Time (hrs.)								
	0	8	15	45	70	90	120	150	180
AN alone	0	0	0	13.9	20.6	30.6	35.3	37.1	44.7
AN-AA	0	0	3.0	4.7	26.1	33.8	40.0	45.9	50.9
AN-AA-Cu^{2+}	0	35.3	31.8	47.7	51.9	54.1	58.5	60.7	63.9
AN-AA-Cu^{2+}-Q	0	14.1	15.9	30.0	48.5	50.9	54.7	55.2	60.5
AN-AA-Cu^{2+}-SPP	0	4.7	10.0	31.2	51.2	53.2	57.7	60.0	62.7

*AN, AA, Q, Cu^{2+}, and SPP represent anthocyanins (4.14 mg/100 ml), ascorbic acid (15 mg/100 ml), quercetin, cupric ions (10 ppm) and sodium pyrophosphate (300 mg/100 ml) respectively. Values in the table are shown in % loss of anthocyanins.

失量을 보면 Table 5와 같은데 Cu^{2+}이 존재하지 않은 AA 15 mg구에서 180시간 경과후 51%였으나 여기에다 Cu^{2+}을 10 ppm 첨가시는 色素損失量이 64%로 13%나 더 손실되었고 quercetin (5 mg/100 ml)이나 sodium pyrophosphate(200 mg/100 ml)도 Cu^{2+} 존재하에서 역시 anthocyanin에 대한 보호작용이 없었다. 특히 Cu^{2+} 존재구가 무존재구들(Table 4)에 비해 그 손실량이 더 많은 것은 AA산화에 촉매로 작용하는 Cu^{2+}이 AA산화를 훨씬 더 촉진시킨 결과이다.[29]

6. 金屬 이온의 영향

Anthocyanin色素溶液에 Hg^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} 및 Pb^{2+}을 10 ppm, 30 ppm첨가하여 20°C의 暗所에 보관하면서 5, 10, 20일째에 이들 殘存色素量을 測定한 결과는 Table 6과 같다. 이들 金屬 이온중 Hg^{2+}이 20일 경과후 10 ppm구에서는 29%, 30 ppm구에서는 26%정도 잔존해 있어서 破壞作用이 가장 심하였으며 그 다음으로 Cu^{2+}인데 100 ppm구에서 37%, 30 ppm 구에서는 32%정도 殘存해 있었다. 또한 Cd^{2+} 30 ppm구에서 殘存率이 45%로 이들 金屬이온중 제일 높았으며 對照區에 비해서는 5%정도 더 높았다. 그리고 이 이온들 가운데 Hg^{2+}과 Cu^{2+}을 제외하고는 10 ppm구와 30 ppm구사이에 큰 차이를 볼 수 없었다. 특히 Fe^{2+}은 carotenoid色素와 椪子色素에 대해서는 金屬 이온 중에서 色素破壞作用이 가장 심하나 본 꽃잎맨드라미 anthocyanin에서는 Hg^{2+}, Cu^{2+}이외의 金屬 이온들과 거의 비슷하였다.

Table 6. Effects of metal ions on the retention of anthocyanins from *Amaranthus tricoior L.* in citrate phosphate buffer, pH 3.0, at 20°C*

Metal ions		Time (days)			
		0	5	10	20
Hg^{2+}	10ppm	100	46.6	36.8	29.0
	30ppm	100	41.6	32.4	25.5
Ag^{+}	10ppm	100	62.2	51.0	40.1
	30ppm	100	61.5	51.4	40.3
Zn^{2+}	10ppm	100	66.2	51.4	43.1
	30ppm	100	63.5	51.0	41.0
Fe^{2+}	10ppm	100	60.7	50.7	40.9
	30ppm	100	59.3	48.7	47.4
Cu^{2+}	10ppm	100	58.3	47.0	37.0
	30ppm	100	51.0	41.4	31.6
Mn^{2+}	10ppm	100	64.9	49.7	39.1
	30ppm	100	60.1	51.0	39.7
Cd^{2+}	10ppm	100	63.5	52.7	41.9
	30ppm	100	63.5	52.4	44.6
Al^{3+}	10ppm	100	61.8	52.0	41.3
	30ppm	100	60.7	51.7	42.2
Pb^{2+}	10ppm	100	60.5	49.7	42.7
	30ppm	100	60.5	51.0	39.7
Co^{2+}	10ppm	100	62.2	51.6	39.6
	30ppm	100	64.9	51.4	41.1
Control		100	62.6	62.0	40.1

* Values shown in the table are in % retention of anthocyanins.

요 약

꽃잎맨드라미 anthocyanin을 食用色素로 이용할 목적으로 모델시스템하에서 anthocyanin 安定性에 미치는 온도, pH, 糖類 및 그 分解產物, ascorbic acid, quercetin, sodium pyrophosphate, thiourea 그리고 金屬 이온들의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. pH가 8.0에서 1.0으로 낮아짐에 따라 anthocyanin의 破壞가 지연되었는데 pH 2.0에서는 초기의 anthocyanin破壞가 pH 2.0, 3.0에서 보다 더 빨랐다.

2. 수용액내에서 가열 (80°C)시 pH 2.0에서의 anthocyanin殘存量이 다른 pH수준에서보다 더 많았으며 저장온도가 상승함에 따라 色素의 破壞가 크게 촉진되었는데 40°C의 暗所에서 10일후 19%정도 2°C에서는 90%정도 남아 있었고 2°C에서의 半減期는 63일이었으나 40°C에서는 1.7일로 떨어졌다. 이 色素破壞反應의 活性化에너지는 18.93 kcal/mole이었다.

3. AA의 농도가 15 mg/100 ml에서 50 mg/100 ml로 증가함에 따라 반면에 色素殘存量은 줄어 들었다.

4. Anthocyanin의 破壞에 대한 glucose와 fructose영향사이에 뚜렷한 차이가 없었으며 糖類分解物중에서는 formic acid, levulinic acid, furfural 순으로 色素殘存率이 감소하였으며 furfural이 anthocyanin 破壞作用이 가장 심하였다.

5. Ascorbic acid 共存下에서 quercetin, sodium pyrophosphate 다같이 anthocyanin에 대한 보호작용을 인정할 수 없었으나 thiourea가 50 및 100 mg/100 ml인 처리구에서는 色素損失量이 상당히 줄어 들었다.

6. 金屬 이온들중 Hg^{2+}과 Cu^{2+}은 30 ppm에서 기타 金屬이온들에 비하여 anthocyanin의 破壞를 촉진시켰다.

참 고 문 헌

1) Yang, H. Y. and Steele, W. F.: *Food Technol.*, 12,

517 (1958).
2) Daravingas, G. and Cain, R. F.: *J. Food Sci.*, **33**, 138 (1968).
3) Jurd, L.: "*The chemistry of plantpigments*," Ed; Chichester, C.O. Academic Press, N.Y. (1972).
4) Palamidis, N. and Markakis, P.: *J. Food Sci.*, **40**, 1047 (1975).
5) Tinsley, Ian J. and Bockian, A. H.: *Food Res.*, **25**, 161 (1960).
6) Lucton, A., Chichester, C. O. and Mackinney, G.: *Food Technol.*, **10** 427 (1956).
7) Starr, M. S. and Francis, F. J.: *Food Technol.*, **22**, 1293 (1968).
8) 尹泰憲·李相稷·金光秀 : 한국식품과학회지, **10**, 194 (1978).
9) King, L. E.: "*How chemical reaction occur.*" Benjamin Publ., New York (1963).
10) Meschter, E. E.: *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 574 (1953).
11) Keith, E.S., Powers, J. J.: *J. Agr. Food Chem.*, **13**, 577 (1965).
12) Kyzlink, V., Curda, D. and Curdova, M.: *Potravin Technol.*, **5**, 59 (1961).
13) Adams, J. B., Ongley, M. H.: *Tech. Bull. Campden Fd Pres. Res. Ass.* Chipping Campden. Glos. No. 23. (1972).
14) Vas, K. and Ingram, M.: *Food Manf.*, 24, 414 (1949).
15) Sondheimer, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1507 (1953).
16) Beattie, H. G., Wheeler, K. A. and Pederson, C. S.: *Food Res.*, **8**, 395 (1943).
17) Pederson, C. S., Beattie, H. G. and Stotz, E. H.: *N.Y. State Agr. Expt. Sta. Bull.*, 728 (1947).
18) Nebesky, E. A., Esselen, W. B. Jr., McConnell, J. E. W. and Fellers, C. E.: *Food Res.*, **14**, 261 (1949).
19) Markakis, P., Livingston, G. E. and Fellers, C. R.: *Food Res.*, 22, 117 (1957).
20) Starr, M. S. and Francis, F. J.: *Food Technol.*, **22** 91 (1968).
21) Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I.: *Food Res.*, **18** 475 (1953).
22) Dekker, A. O. and Dickenson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 62 2165 (1940).
23) Silverblatt, E., Robinson, A. L. and King, C. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 137 (1943).
24) Tinsley, I. J. and Bockian, A. H.: *Food Res.*, **25**, 161 (1960).
25) Simpson, T. H. and Uri, N.: *Chem. Ind.*, 956 (1956).
26) Letan, A.: *J. Food Sci.*, **31**, 518 (1966).
27) Hooper, F. C. and Ayres, A. D.: *J. Sci. Food Agr.*, **1**, 5 (1950).
28) Clegg, M. K. and Morton, A. D.: *J. Food Technol.*, 3, 277 (1968).
29) Harper, K. A., Morton, A. D. and Rolfe, E. T.: *J. Food Technol.*, **4**, 255 (1969).