

검정콩 종피 색소추출액의 안정성

손준호 · 정명근¹ · 최희진 · 張云彬 · 배종호² · 이희덕³ · 최 청*

영남대학교 식품가공학과, ¹농촌진흥청 영남농업시험장,
²대구미래대학 제과제료공학과, ³한국식품연구원

(2002년 7월 3일 접수, 2002년 8월 21일 수리)

한국산 검정콩 종피의 천연색소로의 이용가능성을 알아보기 위하여 온도, 당류, 유기산류, 비타민 C 그리고 금속 이온의 영향을 살펴보았다. 검정콩 색소의 열안정성은 다른 안토시아닌 계열의 색소와 비교할 때 유사하거나 더 안정한 것으로 나타났다. 당류의 영향에서는 타 색소와는 달리 농축화 현상은 일어나지 않았고 저장성에서는 모두 포도당에서 양호하였다. 유기산에서는 모든 첨가구에서 색의 강도가 증가하였으며 비타민 C 첨가의 경우 안토시아닌 색소에 부정적인 영향을 나타내었고 금속이온의 영향에서는 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온에서 안정하였으며 Mn^{2+} 에서는 불안정하였다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 검정콩 종피색소는 pH 3에서 다른 색소와 비교하여 상당히 안정한 색소임을 알 수 있었다.

Key words: 검정콩, 안토시아닌, 천연색소의 안정성

서 론

콩과에 속하는 검정콩은 1년생 초본으로 껍질속에 2~3알의 흑색 종자가 들어 있으며 예로부터 대두황권, 향시 등으로 만들어 고방요법 및 한약재로 많이 사용하였으며, 종피에 함유된 특유의 색소로 인해 시각적 식미감을 증대시켜 밥밀콩, 콩자반, 콩강정, 떡소용 등으로 이용하여 왔다^{1,2}. 최근에는 검정콩의 기능성을 부각시켜 여러 가지 가공제품이 개발 중이며 국내·외 검정콩을 이용하는 대부분의 음식은 콩을 껍질까지 포함하여 이용하는 것이 특징이다. 그러나 이러한 검정콩에 관한 연구는 수분흡수속도², α -amylase^{3,4}, 지질성분⁵ 등에 관한 연구 보고가 있을 뿐 아직 미진한 상태이다.

검정콩을 비롯한 식물의 열매, 꽃, 과실, 줄기, 잎, 뿌리 등에 폭넓게 함유되어 있는 안토시아닌은 적색, 자색, 청색을 나타내는 수용성 flavonoid계 색소이다⁶. 안토시아닌은 1번 위치에 있는 산소의 비공유 전자쌍 중에서 전자 한 개가 2번 위치의 탄소와 공유결합을 하고 있기 때문에 양이온으로 하전되어 있는데 이와 같은 것을 oxonium 화합물이라 하며 안토시아닌의 불안정성은 바로 이 oxonium 구조에 기인한 것이다. 안토시아닌 색소의 발현기작은 극히 복잡하여, 유전적 혹은 환경요인이 크게 작용한다. 일반적으로 광은 안토시아닌 형성을 촉진하는 것으로 알려져 있고, 식물에 따라서는 광을 전혀 받지 않거나 광의 영향이 비교적 적은 내부의 조직에서도 안토시아닌이 형성되기도 하는데 이것은 대체적으로 유전자의 지배에 의한 것으로 추정된다. 또한 환경요인 중 저온, 수분 및 질소양분 결핍, 식물체내의 당류 축적 등에 의해서도 안토시아닌의 생성이 촉진되기도 한다.

안토시아닌에 관한 외국에서의 연구결과는 주로 딸기⁷, 포도⁸의 안토시아닌에 관한 것이 대부분이며 안토시아닌의 분석방법^{9,10}에만 치중되어 있다. 국내에서는 유색미¹¹, 자색고구마¹², 포도¹³, 오디¹⁴, 적환무우¹⁵, 탠드라미꽃¹⁶, 나무딸기¹⁷, 버찌¹⁸ 등 다양한 식물에 관하여 연구된 바 있다. 이러한 연구결과는 주로 안토시아닌색소의 안정성에 대한 것으로 유색미와 자색고구마 등에서 cyanidin-3-glucoside라는 색소물질의 구조를 동정했을 뿐, 검정콩 종피에 함유된 안토시아닌에 관한 연구는 미진한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 한국산 검정콩의 종피 안토시아닌의 안정성에 대하여 검토하여 천연색소로서의 활용가능성을 살펴보고자 한다.

재료 및 방법

실험재료. 본 실험에 사용된 검정콩(*Glycine max* Merr)은 1998년 농촌진흥청 영남 시험장에서 분양 받은 검정콩 1호, 일품검정콩, 밀양95호를 선정하여 세척 후 건조하여 사용하였다.

검정콩 종피의 추출. 검정콩의 종피만을 분리한 후 1% HCl 용액에 4°C에서 24시간 동안 담그어 색소를 추출하였다. 추출된 색소는 0.45 μ m membrane filter로 여과한 다음 Sep-pak plus C₁₈ cartridge(Waters, USA)를 적용하여 물층을 통과시킨 후 흡착된 색소는 메탄올로 용출시켰다. 이를 질소가스하에서 농축시켜 본 실험용 시료로 사용하였다.

온도의 영향. 검정콩 색소의 안정성에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 안정성에서 우수한 것으로 나타난 pH 3.0 MacIlvaine buffer(0.1 M citric acid + 0.2 M Na₂HPO₄)로 조색소액을 제조한 다음 0, 20, 30, 40 및 50°C에서 보관하면서 24시간 간격으로 시료를 취하여 분광광도계의 514 nm에서 흡광도의 변화를 측정하였다. 이때 초기상태의 흡광도를 100으로 하여 색소의 잔존율을 나타내었다.

*연락처

Phone: 82-53-810-2952; Fax: 82-53-815-1891
E-mail: cchoi@yu.ac.kr

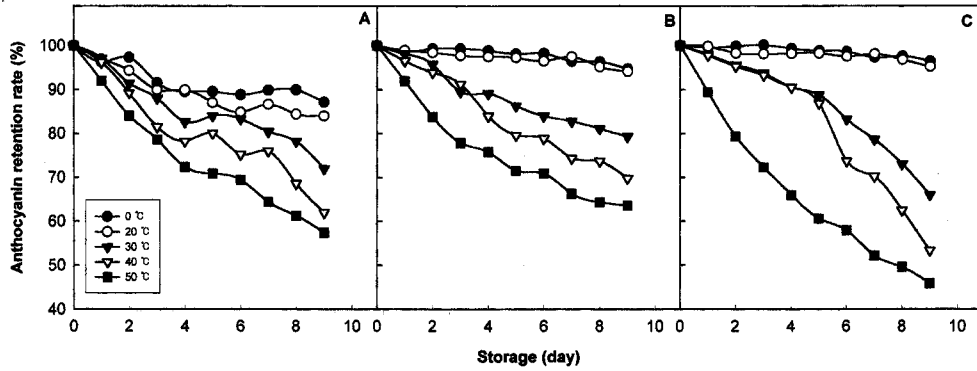


Fig. 1. Effect of storage temperature on stability of anthocyanin solution from black soybean seed coat. A: Kumjungkong #1, B: Ilpumkumjungkong, C: Milyang #95.

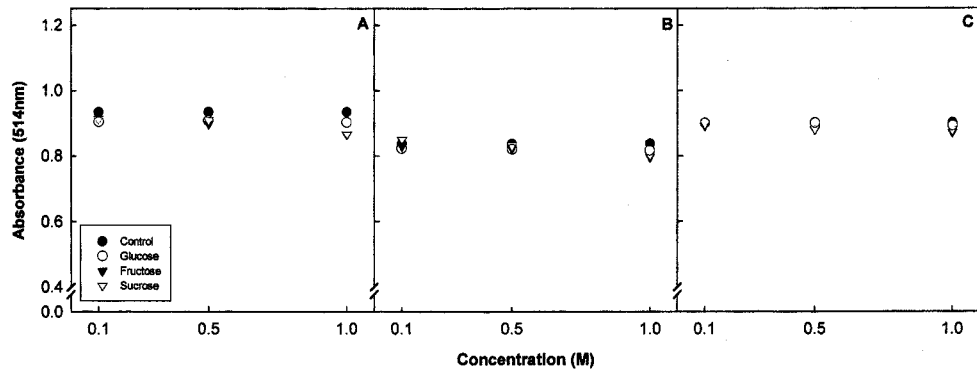


Fig. 2. Effect of sugar concentration on the color intensity of anthocyanin solution of black soybean seed coat. A: Kumjungkong #1, B: Ilpumkumjungkong, C: Milyang #95.

당류의 영향. 검정콩 색소의 안정성에 대한 당의 영향을 조사하기 위하여 pH 3.0의 Macllvaine buffer로 제조한 색소액에 우선 glucose, fructose, sucrose를 0.1, 0.5, 1.0 M이 되도록 용해시킨 후 514 nm에서 흡광도를 측정하여 당의 종류 및 농도에 따른 색깔의 강도를 비교하였다. 이들 중에서 색깔의 강도가 가장 높은 0.1 M 농도의 색소용액을 선택하여 저장 안정성을 조사하였다. 이때에는 50°C 항온기에 보관하면서 48시간 간격으로 514 nm에서 흡광도의 변화를 측정하였다.

유기산의 영향. 유기산이 검정콩 종피색소의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 malic acid, tartaric acid, succinic acid 등 3종의 유기산을 사용하였으며, 우선 pH 3.0의 Macllvaine buffer에 색소액을 유기산이 0.1, 0.5 및 1.0 M 이 되도록 각각의 유기산을 첨가한 후 514 nm에서 흡광도를 측정하여 유기산의 농도에 따른 색깔의 강도를 조사하였다. 이들 중에서 0.5 M 농도의 색소용액을 선택하여 50°C 항온기에 보관하면서 48시간 간격으로 514 nm에서 흡광도의 변화를 측정하여 저장 안정성을 조사하였다.

비타민 C의 영향. Macllvaine buffer(pH 3.0)로 만든 조색소액에 비타민 15, 30 및 50 mg%씩을 각각 가하고 20°C 암소에 보관하면서 흡광도의 변화를 측정하여 잔존율을 나타내었다.

금속이온의 영향. 검정콩 색소의 안정성에 대한 금속이온의 영향을 조사하기 위하여 조색소액에 금속이온 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} 을 10 ppm과 100 ppm이 되도록 첨가한 후 50°C에서 저장

하면서 48시간 간격으로 514 nm에서 흡광도의 변화를 측정하여 색소잔존율을 나타내었다.

결과 및 고찰

검정콩 종피 색소의 분포. 검정콩 품종별 anthocyanin의 분포를 살펴 본 결과 검정콩 1호는 100% cyanidin-3-glucoside, 일품검정콩은 72% cyanidin-3-glucoside와 24% delphinidin-3-glucoside으로, 밀양95호의 경우는 65% cyanidin-3-glucoside, 20% delphinidin-3-glucoside와 15% unknowned pigment로 구성되어 각각 시험구의 특징을 나타내어 본 안정성실험의 시료로 사용하였다¹⁹⁾.

온도의 영향. 검정콩 색소의 안정성에 대한 온도의 영향을 조사한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 세 품종 모두 유사한 결과를 나타내었으며 검정콩 1호의 경우 낮은 온도에서는 다른 품종에 비해 조금 안정성이 떨어졌고, 일품검정콩과 밀양 95호의 경우 0°C와 20°C에서의 안정성은 차이가 없게 나타났으며 세 품종 모두 30°C이상에서는 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 박 등¹⁵⁾이 보고한 적환 20일 무 색소의 추출액의 열안정성을 살펴보면 3일 후 색소잔존율이 40°C에서 약 48%, 20°C에서 85%, 10°C에서 97%를 보였으며, 이 등¹⁶⁾은 한국산 맨드라미 꽃의 적색색소의 열안정성이 50°C에서 4일 동안 저장하였을 때 잔존율이 약 70%라고 보고하였다. 박 등¹⁷⁾의 나

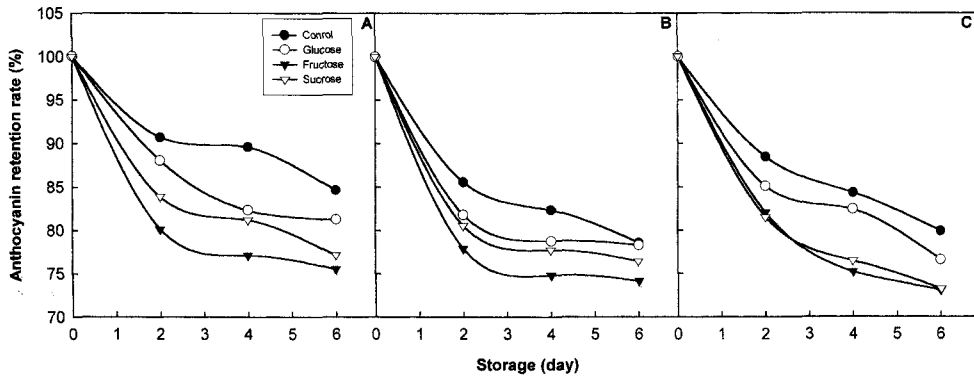


Fig. 3. Effect of sugars on color retention of anthocyanin solution of black soybean seed coat. A: Kumjungkong #1, B: Ilpumkumjungkong, C: Milyang #95.

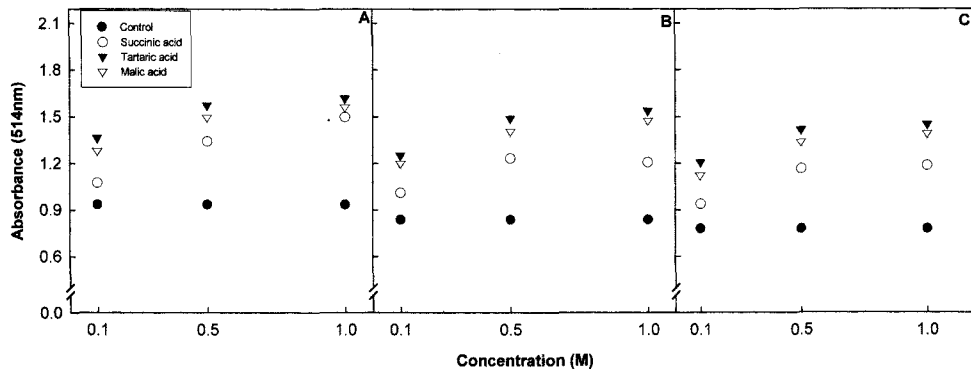


Fig. 4. Effect of organic acid concentration on the color intensity of anthocyanin solution of black soybean seed coat. A: Kumjungkong #1, B: Ilpumkumjungkong, C: Milyang #95.

무말기 적색 색소는 6시간 후에 40°C에서 약 28%, 25°C에서 약 50%, 15°C에서 약 60%, 5°C에서 약 70%의 잔존율을 보여 이들 적색 색소에 비해 검정콩의 안토시아닌 색소액이 열에 더 안정한 것으로 나타났다.

당류의 영향. 검정콩 색소의 안정성에 대한 당 첨가의 영향을 조사한 결과 이 등²⁰⁾의 결과에서는 색상이 짙어지는 현상이 있었으나 본 실험에서는 농색화 현상이 없었으며 세 품종 모두에서 별다른 차이를 보이지 않았다(Fig. 2). 0.1 M의 농도로 조제된 각종 당에 대하여 안정성을 본 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 6일 동안 저장하였을 때 세 품종 모두 포도당의 경우 약 80% 전후로 나타났으며, 가장 안정성이 떨어진 과당의 경우 75%대로 나타났다. 이는 이 등²⁰⁾이 자색고구마의 안정성을 본 결과에서 포도당에서 가장 안정하였으며, 과당에서 가장 안정성이 떨어졌다는 보고와 윤 등²¹⁾의 유색미 안토시아닌 색소에서 안정성을 본 결과 특히 과당에서 가장 안정성이 떨어졌다는 결과와 비슷하였으며, 당이 일반적으로 안토시아닌 색소의 분해를 촉진한다는 보고들과 비슷하였다.

유기산의 영향. 유기산이 검정콩 종피색소의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 malic acid, tartaric acid, succinic acid 등 3종류의 유기산을 사용한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 세가지 유기산 모두에서 색깔의 강도가 증가하는 것으로 나타났다. 0.1 M과 0.5 M 농도 사이에서는 증가의 폭이 있으나 0.5 M과 1.0 M에서는 증가의 폭이 감소하였고 세 품종 모두에

서 succinic acid, malic acid, tartaric acid의 순으로 색의 강도가 증가한 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 유기산의 첨가로 인해 pH의 감소가 일어나 점차 흡광도의 증가가 일어나는 것으로 생각된다. 이 결과는 박 등¹⁷⁾이 나무딸기의 안정성에서 유기산을 첨가하였을 때 tartaric acid 첨가구에서 가장 흡광도가 증가하였다는 보고와 유사하였다. 저장 중의 안토시아닌 색소 잔존율을 본 결과 2일차에서는 모든 유기산에서 흡광도가 떨어졌지만 4일차부터 오히려 흡광도가 높아지는 현상이 나타났으며, 이 중 succinic acid가 흡광도를 가장 증가시키는 것으로 나타났고 첨가효과에서 흡광도가 가장 많이 증가하였던 tartaric acid의 경우에 저장을 하였을 때에는 가장 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 5). 이 등¹⁶⁾의 한국산 맨드라미꽃의 색소에서 succinic acid에서 가장 안정하였다는 것과 윤 등²²⁾이 유색미 색소를 유기산을 첨가하여 저장하였을 때 tartaric acid가 흡광도를 감소시켰다는 보고와 같은 결과를 얻었다.

비타민 C의 영향. Maclvaine buffer(pH 3.0)로 제조한 조색소액에 비타민 C를 15, 30 및 50 mg%로 각각 가하고 20°C 암소에 보관하면서 흡광도의 변화를 측정하여 잔존율을 나타내었다. 비타민 C의 안토시아닌 색소에 대한 영향을 살펴본 바는 Fig. 6과 같이 비타민 C가 첨가됨으로써 색소의 안정성에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났으며 그 농도가 높을수록 그 현상이 두드러짐으로 나타났다. 검정콩 1호의 경우 비타민 C의 농도와 관계없이 색소잔존율이 유사하게 감소하였으나, 세가지

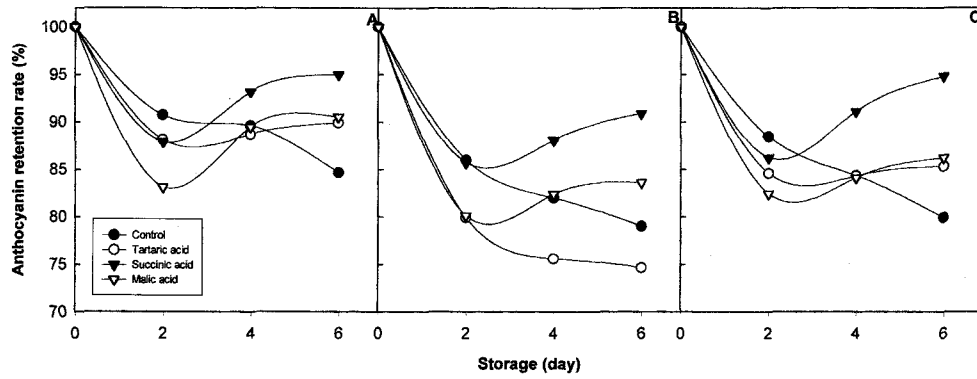


Fig. 5. Effect of organic acids on color retention of anthocyanin solution from black soybean seed coat. A: Kumjungkong #1, B: Ilpumkumjungkong, C: Milyang #95.

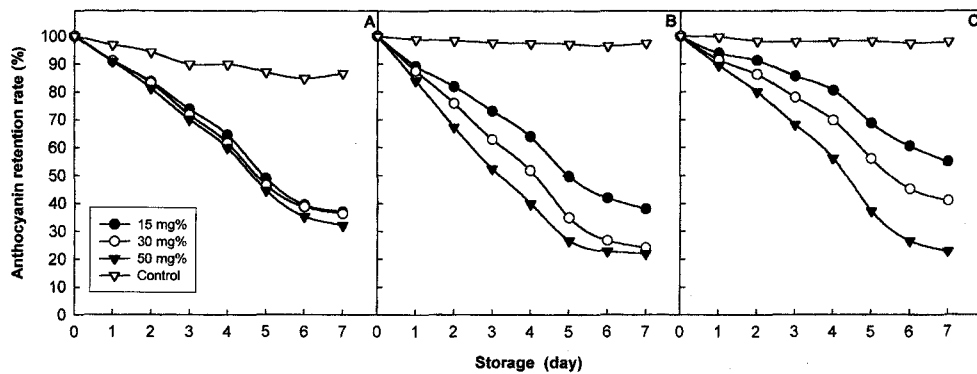


Fig. 6. Effect of ascorbic acid on the color intensity of anthocyanin solution of black soybean seed coat. A: Kumjungkong #1, B: Ilpumkumjungkong, C: Milyang #95.

Table 1. Effect of metal ions on the color retention of anthocyanin solution

Metal ion	Metal ions (ppm)	Pigment retention (%), Storage time (days)								
		Kumjungkong #1			Ilpumkumjungkong			Milyang #95		
		0	2	4	0	2	4	0	2	4
Cu ²⁺	10	100	91.68	91.00	100	86.88	86.05	100	87.26	83.48
	100	100	91.33	88.38	100	81.26	76.72	100	87.46	81.18
Fe ²⁺	10	100	93.16	87.43	100	85.62	83.11	100	85.44	77.02
	100	100	86.20	79.54	100	74.49	66.67	100	80.17	71.38
Zn ²⁺	10	100	92.81	89.67	100	84.32	82.29	100	89.84	89.48
	100	100	89.52	87.56	100	82.09	78.75	100	87.41	86.36
Mn ²⁺	10	100	79.62	66.05	100	72.89	63.47	100	71.58	62.17
	100	100	75.09	65.12	100	66.91	56.59	100	79.01	58.42
Control		100	90.73	89.60	100	91.12	88.34	100	88.46	84.33

의 색소성분을 함유하고 있는 밀양 95호의 경우에는 비타민 C를 15 mg%로 첨가한 것과 50 mg%로 첨가한 것의 색소잔존율이 상당한 차이를 보였다. 이는 박 등¹⁵⁾이 적환 20일 무 색소의 안정성에서 비타민 C의 영향을 보았을 때 10일간 저장하였을 때 15 mg% 첨가의 경우 잔존율이 36%, 30 mg%는 28%, 50 mg%는 16%로 나타났다고 보고한 것과 유사하게 나타났다.

금속이온의 영향. 검정콩 색소의 안정성에 대한 금속이온의 영향을 조사한 결과(Table 1) cyanidin-3-glucoside로만 구성된 검정콩 1호의 경우 Cu²⁺ 이온에 대해서 가장 안정한 반면 Mn²⁺ 이온에서는 각각 농도에서 66.05%, 65.12%의 색소잔존율

을 보여 가장 불안정한 것으로 나타났다. 일품검정콩의 경우 검정콩 1호와 유사한 경향을 보였지만 Cu²⁺에 대한 잔존율이 86.05%, 76.72%이며 Mn²⁺에 대해서 63.47%, 56.59%로 검정콩 1호에 비해 금속이온에 대한 안정성이 떨어지는 것으로 확인되었다. 밀양 95호에서는 Cu²⁺가 아닌 Zn²⁺에 대해 각각 89.48%, 86.36%로 안정하였으며, 다른 품종과 마찬가지로 Mn²⁺에 대해 62.17%, 58.42%를 나타내어 가장 불안정한 것으로 나타났다. 이 등²³⁾이 보고한 자색고구마 색소의 금속이온의 영향에서도 Mn²⁺에서 가장 안정성이 떨어진다는 보고와 일치하는 경향을 보였다.

참고문헌

1. Oh, M. K., Rhee, S. H. and Cheigh, H. S. (1992) Changes of lipid composition of Korean black soybean before and after soaking. *J. Kor. Soc. Food Nutr.* **21**, 29-35.
2. Kim, W. J., Shin, E. S., Kim, C. K. and Yang, C. B. (1985) Factors affecting hydration rate of black soybeans. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **17**, 41-44.
3. Moon, J. S., Bae, Y. I. and Shim, K. H. (1995) Purification of α -amylase inhibitor from black bean in Korea. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **27**, 762-767.
4. Moon, J. S., Bae, Y. I. and Shim, K. H. (1998) The physicochemical properties of α -amylase inhibitors from black bean and naked barley in Korea. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.* **27**, 367-375.
5. Lee, K. I., Ryu, J. H., Rhee, S. H. and Cheigh, H. S. (1988) Studies on the composition of lipid class and fatty acid of Korean black soybean. *J. Kor. Soc. Food Nutr.* **17**, 262-268.
6. Kim, Y. H., Yun, H. T., Park, K. Y. and Kim, S. D. (1997) Extraction and separation of anthocyanins in black soybean. *J. Crop. Sci.* **39**, 35-38.
7. Geore W. F. and Oyvind, M. A. (1984) Droplet counter-current chromatography of anthocyanins. *J. of Chromatography* **283**, 445-448.
8. Milan, D., Pavol, D. and Jozef, K. (1990) Analysis of anthocyanins in red wines by high-performance liquid chromatography using butylamines in the mobile phase. *J. of Chromatography* **504**, 207-209.
9. Wilkinson, M., Sweeny, J. G. and Iacobucci, G. A. (1977) High-pressure liquid chromatography of anthocyanins. *J. of Chromatography* **132**, 349-351.
10. Goiffon, J. P., Brun, M. and Bourrier, M. J. (1991) High-performance liquid chromatography of red fruit anthocyanins. *J. of Chromatography* **537**, 101-121.
11. Yoon, H. H., Paik, Y. S., Kim, J. B. and Hahn, T. R. (1995) Identification of anthocyanins from Korea pigmented rice. *Kor. Agric. Chem. and Biotech.* **38**, 581-583.
12. Lee, L. S. and Rhim, J. W. (1997) Thermal kinetics of color changes of purple sweet potato anthocyanin pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **29**, 497-501.
13. Shin, M. S. and Ahn, S. Y. (1980) Studies on identification of the anthocyanins in Elderberries (*Sambucus*). *Kor. J. Food Sci. Technol.* **12**, 305-312.
14. Park, S. W., Jung, Y. S. and Ko, K. C. (1997) Quantitative analysis of anthocyanins among mulberry cultivars and their pharmacological screening. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* **38**, 722-724.
15. Park, C. J., Na, M. K. and Oh, S. K. (1993) Study on the stability of anthocyanin pigment in 'Comet' radish (I). *Kor. J. Food Sci. Technol.* **25**, 407-410.
16. Lee, S. Y., Cho, S. J., Lee, K. A., Byun, P. H. and Byun, S. M. (1989) Red pigment of the Korean cockcomb flower: Color stability of the red pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **21**, 446-452.
17. Park, J. M. and Joo, K. J. (1982) Stability of anthocyanin pigment from juice of raspberries. *Kor. J. Nutri. & Food.* **11**, 67-74.
18. Kim, Y. W. (1999) The characterization of anthocyanin pigments prepared from Cherry (*Prunus serrulata* L. var spontanea Max. Wils.) for the potential sources of red colorant. *J. Kor. Soc. Agric. Chem. Biotech.* **42**, 134-139.
19. Son, J. H., Choung, M. G., Choi, H. J., Jang, U. B., Son, G. M., Byun, M. W. and Choi, C. (2001) Physiological effect of Korean black soybean pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **33**, 764-768.
20. Lee, L. S., Rhim, J. W., Kim, S. J. and Chung, B. C. (1996) Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **28**, 352-359.
21. Yoon, J. M., Cho, M. H., Hahn, T. R., Paik, Y. S. and Yoon, H. H. (1997) Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Kor. J. of Food Sci. Technol.* **29**, 211-217.
22. Yoon, J. M., Cho, M. H., Hahn, T. R., Paik, Y. S. and Yoon, H. H. (1997) Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Kor. J. of Food Sci. Technol.* **29**, 211-217.
23. Lee, L. S., Rhim, J. W., Kim, S. J. and Chung, B. C. (1996) Study on the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **28**, 352-359.

Stability of Black Soybean Pigment Extract

Jun-Ho Son, Myoung-Gun Choung¹, Hee-Jin Choi, Un-Bin Jang, Jong-Ho Bae², Hee-Duck Lee³ and Cheong Choi*
(Department of Food Science and Technology, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749, Korea; ¹National Yeongnam Agricultural Experiment Station, Milyang, 627-130, Korea; ²Department of Confectionary Decoration, Daegu Future College, Daegu, 712-716, Korea; ³Korea Advanced Food Research Institute, Seoul, 137-060, Korea)

Abstract: To examine utilization of Korean black soybean as a natural pigment, the effects of temperature, carbohydrate, organic acid, vitamin C and metal ion were investigated. Korean black soybean pigment was more stable than other anthocyanin pigments when temperature was abused. There was no darkness effect in carbohydrate. In organic acid, the color intensity was increased. The vitamin C addition negatively affected on color of anthocyanin. Among the metal ions tested, Cu²⁺ and Zn²⁺ was not affected but Mn²⁺ makes it unstable. Results indicate that Korean black soybean pigment was more stable than other anthocyanin pigment in various environment at pH 3.

Key words: black soybean, anthocyanin, stability of natural pigment

*Corresponding author