

# 흑미의 추출조건에 따른 안토시아닌 함량과 첨가물에 따른 색소 안정성

이혜정 · †장재선 · 최은영\* · 김용호\*\*

가천의과학대학교 식품영양학과, \*덕성여자대학교 식품영양학과  
\*\*순천향대학교 의료생명공학과

## Anthocyanin Content and Color Stability in Black Rice According to Different Extract Conditions and Selected Stabilizers

Hye-Jeong Lee, †Jae-Seon Jang, Eun-Young Choi\* and Yong-Ho Kim\*\*

Dept. of Food & Nutrition, Gachon University of Medicine and Science, Incheon 406-799, Korea

\*Dept. of Food & Nutrition, Duksung Women's University, Seoul 132-714, Korea

\*\*Dept. of Medicinal Biotechnology, Soonchunhyang University, Choongnam 336-745, Korea

### Abstract

The purpose of this study was to analyze the anthocyanin content of black rice crude extract according to different extraction methods, as well as to compare the effects of stabilizers( $\beta$ -cyclodextrin, maltodextrin) and sugars(sucrose, maltose) on anthocyanin color deterioration, which was examined at 100°C for 120~180 min. In the water extract, C3G (cyanidin-3-glucoside) was detected, 3.22 ppm and 3.29 ppm of C3G respectively. In the 60°C water extract, anthocyanin color deterioration was retarded by 10% sucrose and 1% maltose and the thermal color deterioration was retarded by the additions of 1% maltodextrin and 1%  $\beta$ -cyclodextrin.

Key words: black rice, anthocyanin, stabilizers, thermal color deterioration.

### 서론

안토시아닌 색소는 포도나 사과, 딸기, 콩 종자의 색으로 과실류의 가공 보존 중에 색도의 변화나 천연 착색료로서의 응용에 대한 연구가 이루어져 왔다. Niki와 Osawa 등<sup>1)</sup>은 원예에서 안토시아닌의 생합성계의 유전자와 구조, 색 발현과 안정화의 mechanism이 밝혀져, 유전자 공학적 방법에 의한 꽃색의 변환에 대한 연구가 진행되고 있다고 한다.

유색미는 흑미, 적미 그리고 홍향미로 구분하고, 색소 성분은 적색계는 탄닌계, 자색계는 안토시아닌계이며, 주성분은 cyanidin-3-glucoside이고, 그 외에는 malvidin-3-glucose이며, cyanidin-3-glucoside의 안토시아닌계 유색미는 색소성분의 항산화력으로 발아력이 우수한 것으로 보고되었다<sup>2)</sup>.

흑미의 색소성분에는 폴리페놀 화합물을 함유하고 있고,

butanol 분획한 결과, hydroxy radical이 소거 능력이 BHT나 alpha-tocopherol 보다 우수하였으나, linolenic acid보다 낮았으며, 산화의 중간 단계인 과산화물 생성 억제력은 낮은 것으로 보고했다<sup>3)</sup>. 흑미의 polyphenol은 444.38 mg/100 g, phytic acid는 130.92 mg/100 g이었고, methanol 추출물의 총항산화력, 환원력, 지질 산화 억제력, xanthin oxidase의 억제능이 백미, 현미, 적진주벼의 적색미, 거대 배아미에 비해 높았다<sup>4)</sup>. 흑미의 일반성분은 수분이 11.75% 단백질 6.7%, 지방이 1.75%, 섬유소가 1.50%, 전분이 78.65%, 회분은 1.15%로 보고했다<sup>5)</sup>.

Anthocyanin 추출에 관한 연구로는 1% HCl과 20% CH<sub>3</sub>OH로 검정콩과 거봉, 오디, 머루의 안토시아닌을 추출하였고<sup>6~9)</sup>, Hwang 등<sup>10)</sup>은 오미자의 안토시아닌 색소는 8°C에서 18시간 추출이, Cho 등<sup>11)</sup>, Chung 등<sup>6)</sup>은 안토시아닌은 cyanidin계

† Corresponding author: Jae-Seon Jang, Dept. of Food & Nutrition, Gachon University of Medicine and Science, Yeonsudong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-799, Korea.

Tel: +82-32-820-4223, Fax: +82-32-813-3570, E-mail: jsjang@gachon.ac.kr

의 chrysanthemine으로 물에 녹아 식품에 응용하기 용이하다고 했고, Chung 등<sup>6)</sup>은 용출의 영향을 주는 인자로는 물의 침지 온도와 시간의 연구에서 온도와 색의 변화는  $r=0.944$ 로 상관도가 높다고 했다. 그러나 많은 연구자들이 methanol 추출을 하고 있어 식품에 응용하기 위해서는 물 추출을 고려하였으며, 물 추출 방법은 침지방법으로 한 결과들이 보고되어 저자들은 counter current system 일명 항류식이라는 옥수수 전분 제조시의 방법을 응용해 볼 것을 계획하였다.

한편, 추출한 안토시아닌 색소의 식품 가공에서의 응용에서 절대적으로 필요한 것이 열이나 저장 중의 변색으로 anthocyanin 색의 안정화는 flavylum ring의 수화를 억제하여 하는데 이에 영향을 주는 인자로 유기산, flavonoids, polyphenols 등의 copigment, 당류, 온도, pH, 금속 이온 등<sup>12)</sup>이 보고되어 있으며, 그 중에서도 단당류는 변색을 촉진시키고 이당류는 억제 효과가 큰 것으로 보고되었다<sup>13,8)</sup>. 유기산은 malic acid > tartaric acid > citric acid > succinic acid > malonic acid > ascorbic acid의 순으로 안토시아닌 색소의 저장 안정성을 저하시키는 것으로 다른 선행 연구<sup>14~16)</sup>에서 보고했다. 포도 과피에서 추출한 안토시아닌에 arginine, lysine, glycine, isoleucine, aspartic acid, glutamic acid, methionine을 pH 3.5에서 첨가한 후 30°C에서 14일 동안 저장하면서 색소의 강도를 측정된 결과, aspartic acid 첨가군 > 중성 아미노산 첨가군의 순으로  $p < 0.05$ 에서 유의적으로 증가하였음을 보고하였다.

본 연구에서는 흑미의 안토시아닌 색소의 추출을 물 추출로 하고 추출된 색소의 안정화 조건을 이당류인 sucrose와 maltose 그리고 안정화제로 알려진 cyclodextrin류를 이용하여 추출조건에 따른 안토시아닌 함량과 첨가물에 따른 색소 안정성에 대하여 분석하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

본 실험의 재료는 국내 재배 품종 중 흑미를 유기농 매장(농협 하나로 마트, 2006년 12월 구입)에서 구입하여 -20°C에서 보관하여 사용하였다.

### 2. 색소 추출 방법

Counter current 방법은 옥수수의 전분 제조시 옥수수를 침지 탱크에 넣고 침지수를 채운 다음 52°C로 가열하고 22~50시간 침지시키는 것으로 침지시에는 여러 개의 탱크를 사용하여 한 탱크에서 일정 시간 추출된 가용 성분이 담긴 물을 다음 탱크에 붓고, 가용성분이 담긴 물을 넣은 탱크에 새로운 시료를 넣어 추출하고 여기에서 추출된 가용성분을 세 번째 탱크에 넣고 새로운 시료를 넣어 용출하여, 용출한 것을 모은

다. 다시 첫 번째 탱크에 새로운 물을 부어 가용성 성분을 추출하여 처음과 같이 하여 한 탱크당 3번의 가용성 물질을 추출하는 방법으로 옥수수에서는 단백질과 전분의 matrix를 파괴하여 전분의 수율과 품질을 높이는 방법으로 3번씩 용출하는 것은 옥수수가 물을 흡수하여 팽윤하는데 수분이 40%에 이르면 포화상태가 되므로 추출의 극대화를 고려하여 채택하고 있다<sup>17)</sup>. 이런 원리를 흑미에 존재하는 색소 분리에 응용하여 60°C, 8°C에서는 1시간씩 counter current system으로 열수 추출하고, 3회의 용출된 안토시아닌을 모아 1/3 정도로 농축하여 안토시아닌 함량을 측정하였다.

### 1) 메탄올 추출

메탄올 추출의 경우, 흑미 1 g을 추출용매 30 ml[추출 용매: 메탄올 60%와 HCl 1%(total 100 ml)]에 넣고 상온상태에서 24시간 추출한다. 추출한 용액을 syringe와 syringe filter(Nylon 66 syringe filter 13 mm, 0.45 micrometer)를 이용하여 여과한 다음 보관하면서 시료로 사용하였다. Standard reagent : cyanidin-3-glucoside(C3G), delphinidin-3-glucoside(D3G), petunidin-3-glucoside(Pt3G)은 노르웨이의 Polyphenols사(Polyphenols Laboratories AS, Sandnes, Norway)에서 구입하여 사용하였다.

### 2) 열수 추출

열수 추출은 흑미를 Laboratory Blender(Waring Laboratory, USA)에 분쇄하여 10 g 시료에 155 ml의 물을 넣고 1시간마다 새 시료를 넣고 추출하여 세 번 모은 counter current system<sup>17)</sup>으로 추출하되, 60°C에서 추출하였고, 8°C에서 추출은 24시간 암소에 보관하면서 추출한 후 Whatman No. 4로 여과하여 감압농축 3.5 brix로 농축하여 시료로 사용하였다.

## 3. 안토시아닌 색소 함량

안토시아닌 함량은 용매와 각각의 추출 방법에 의한 농도를 HPLC로 측정하였으며, HPLC는 Agilent LC 2000로 분석 조건은 Table 1과 같다.

### 4. 색차

색차 측정은 색소 추출물을 빛이 투과되지 않도록 제작된 백색 계량용기(dia. 32 mm i.n. × H150 mm)에 10 ml를 넣어 8°C의 표준 색판(백색판-L은 0.44, a는 1.38, b는 -0.62)으로, 60°C의 표준 색판(L은 2.82, a는 4.06, b는 0.63)으로 기본값을 설정한 spectrophotometer(d-3500d, Minolta, Japan)를 이용하여 Hunter's value L(lightness), a(redness), b(yellowness)를 측정하였다.

## 5. 색소 안정성 측정

**Table 1. Instrument and operating condition for anthocyanin analysis from black rice**

Classification	Operation condition
Instrument model	Agilent LC 2000
Column	Tosoh Bioscience TSKgel™ODS-120T (5 $\mu$ m 150×4.6 mm)
Column temp.	30°C
Wavelength	UV - visible 530 nm Lange scanning: 200~900
Detector	Diode array detector supplies G1315B
Pump	Standard pump Supplies G-1311A
Mobile phase	H <sub>2</sub> O : methanol : formic acid (78 : 17 : 5 v/v/v)
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	2.0 $\mu$ l

### 1) 가열에 의한 색차 변화

흑미의 anthocyanin 색소 추출액의 열 안정성을 조사하기 위하여 물 추출방법에 의한 각 시료의 조추출물을 round flask에 50 ml 씩 분주하고 환류냉각관을 연결한 다음 oil bath(471, Buchi, Switzerland)를 이용하여 가열하였다. 메탄올 추출액은 syringe와 syringe filter(Nylon 66 syringe filter 13 mm, 0.45 micrometer)를 이용하여 여과한 다음 20배 희석하여 cap test tube에 각각 10 ml 씩 넣고 밀봉한 후 100°C에서 180분간 가열하였고, 반응물은 가열 후 즉시 ice bath를 이용하여 온도에 의한 변색 반응을 종료시켰다. 가열 처리된 조추출물의 변색 지표로는 퇴색도(Degradation index, DI)와 Hunter's value에 의한 값을 사용하였다. DI는 Fuleki T와 Francis FJ의 방법<sup>18)</sup>에 따라 조추출물을 pH 1.0의 완충용액(0.2N KCl-0.2N HCl(25:67)과 pH 4.5 완충용액[1N sodium acetate-1N HCl-water(100:60:90)]을 이용하여 적절한 농도로 희석하고 525 nm에서 흡광도를 측정된 후 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$DI = A_{pH\ 1.0} / (A_{pH\ 1.0} - A_{pH\ 4.5})$$

$A_{pH\ 1.0}$  = Absorbance at 525 nm at pH 1.0

$A_{pH\ 4.5}$  = Absorbance at 525 nm at pH 4.5

색도값은 색차계(Minolta-3500d)를 이용하여 Hunter's L, a, b 값으로 나타내었다.

### 2) 당의 영향

당의 첨가에 의한 색소 추출액의 열안정성 변화를 조사하기 위하여 이당류인 sucrose(Junsei Chemical Co. Ltd, Japan)와 maltose(Junsei Chemical Co. Ltd, Japan)를 선정하여 sucrose

**Table 2. Content of anthocyanin from methanol extract of black rice**

Anthocyanin	RT	Content
D3G <sup>1)</sup>	ND <sup>4)</sup>	ND <sup>4)</sup>
C3G <sup>2)</sup>	10.563	3.13 ppm
Pt3G <sup>3)</sup>	ND <sup>4)</sup>	ND <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> D3G: delphinidin-3-glucoside, <sup>2)</sup> C3G: cyanidin-3-glucoside,

<sup>3)</sup> Pt3G: petunidin-3-glucoside, <sup>4)</sup> ND: not detected.

와 maltose가 흑미 추출물에 최종 농도가 각각 1%, 10%가 되도록 첨가하여 반응액을 제조하였다. 반응액의 pH를 3.0으로 조절하고 100°C에서 180분간 동안 가열한 후 DI를 측정하였다.

### 3) 색소 안정화제의 영향

일반적으로 색소 안정화에 이용되는  $\beta$ -cyclodextrin(Junsei Chemical Co. Ltd, Japan), maltodextrin(Junsei Chemical Co. Ltd, Japan)을 1%와 5%의 농도로 각각 첨가하여 100°C에서 180분간 가열한 후 DI 변화를 측정함으로써 색소 안정화에 의한 흑미 색소의 가열 안정성을 조사하였다.

### 6. 통계처리

실험결과는 SAS Program을 이용하여 ANOVA 분석을 실시하여 Duncan의 다중 범위검정으로 시료간의 유의차를 검증하였으며 추출조건과 첨가물간의 상관관계는 Pearson의 적률상관 계수를 이용하여 상관도를 검증하였다( $P < 0.05$ ).

## 결과 및 고찰

### 1. 안토시아닌 함량

#### 1) 메탄올 추출에 의한 안토시아닌 함량

정량 분석에 사용된 안토시아닌 표준물질의 검량 회귀 식은 RP-HPLC에서 delphinidin-3-glucoside(D3G), Cyanidin-3-glucoside(C3G) 및 petunidin -3-glucoside(Pt3G) 순으로 peak area가 만들어졌으며, anthocyanin standard의 peak area와 각각의 표준물질을 농도구배로 희석하여 조사된 peak area 값을 이용하여 계산된 D3G, C3G 및 Pt3G의 회귀식 및 결정 계수는 D3G가  $Y = -1948.x + 6583 (r^2 = 0.974)$ , C3G가  $Y = -5741.x + 19525 (r^2 = 0.983)$ , Pt3G가  $Y = -3488.x + 11783 (r^2 = 0.990)$ 로써 이들 표준 물질의 검량선을 나타내었다. 메탄올 추출에 의한 흑미 안토시아닌 함량 검정 결과는 C3G 3.13 ppm이었다 (Table 3).

**Table 3. Content of anthocyanin extracted from black rice at different temperature**

Extraction temp	Kinds of anthocyanin and extraction content		
	D3G <sup>1)</sup>	C3G <sup>2)</sup>	Pt3G <sup>3)</sup>
8°C	ND <sup>4)</sup>	3.22 ppm	ND <sup>4)</sup>
60°C	ND <sup>4)</sup>	3.29 ppm	ND <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> D3G: delphinidin-3-glucoside, <sup>2)</sup> C3G: cyanidin-3-glucoside,

<sup>3)</sup> Pt3G: petunidin-3-glucoside(Pt3G), <sup>4)</sup> ND: not detected.

## 2) 물 추출조건에 따른 안토시아닌 함량

온도별 물 추출에서는 모두 C3G만 측정되었으며, 온도는 8°C에서의 함량은 Table 3에서와 같이 3.22 ppm이었고, 60°C에서는 3.29 ppm으로 물 추출이 메탄올 추출과 유사한 수준이었다. 메탄올 측정은 측정하기 전까지의 전 준비 과정이 매우 짧고 간편한 반면 물 추출방법은 추출과 농축 등의 시간이 걸린다는 점이다. 그러나 추출 수율을 보면 8°C의 낮은 온도에서의 추출에서도 메탄올 추출과 함량이 비슷한 것은 식용 색소로서 추출에 유리할 점을 제공하는 효율적인 방법으로 생각된다.

## 2. 안토시아닌 색소의 안정성

### 1) 가열에 의한 색차 변이

**Table 4. Variation of color difference of anthocyanin extracted from methanol in black rice as affected by heating time**

Heating time (hr)	Hunter value of samples with methanol extraction			
	L*	a*	b*	dE*a
0	87.38	23.88	5.77	
1	88.2	19.82	7.14	
2	89.63	16.61	8.11	-0.999
3	91.26	8.11	9.02	

**Table 5. Variation of Hunter value of anthocyanin extracted from water extract at 8°C and 60°C in black rice as affected by heating time**

Heating time (hr)	Hunter value of extraction temperature							
	8°C				60°C			
	L	a	b	dE*a	L	a	b	dE*a
0	7.44	14.72	7.05		2.12	6.71	3.65	
1	6.99	1.91	5.58		3.92	7.54	5.6	
2	3.59	11.54	6.16	-0.673	2.83	7.88	4.88	
3	5.21	11.91	6.68		3.58	6.3	6.12	0.510

본 연구에서의 추출된 색소의 안정성은 색소와 색차 형질을 hunter value로 측정된 결과 높은 상관관계를 보였다는 보고<sup>7,13)</sup>와 흡광도 결과와 hunter value의 결과가 0.944의 높은 상관도를 보였다는 결과<sup>19)</sup>를 참조하여 가열 처리시 첨가물에 따른 색소 안정성을 측정하였다<sup>20)</sup>.

가열 온도와 시간에 따른 조추출물의 변색 지표로 사용한 DI는 pH에 따라 안토시아닌은 산성 조건에서 적색을 나타내며, pH가 증가함에 따라 무색을 거쳐 청색으로 변화하는 특성을 이용한 것으로 안토시아닌 색소가 파괴되어 분해 산물로써 갈색 화합물이 증가하면 pH 4.5에서 흡광도 값이 증가하게 된다. DI는 가열 시간이 길어짐에 따라 증가하여 100°C에서 180분간 가열하였을 때 DI 값이 증가한다. 종합적인 색의 변화를 나타내는 delta E 값은 가열시간과 가열 온도에 비례하여 가열 시간이 증가함에 따라 L 값은 약간 감소하고, b 값은 거의 변화가 없었으며, a 값은 급격하게 감소한다고 전 등은 보고 하였다<sup>13)</sup>. 그러나 본 실험의 결과에서는 메탄올 추출한 시료들의 L 값은 증가하고 a 값은 감소하였으나 b 값은 증가하는 경향을 보였다. delta E 값은 가열시간이 증가함에 따라 감소하여 Chun 등의 오미자와는 상반되는 경향을 나타내었다<sup>13)</sup>.

본 실험의 메탄올 추출에 의한 종합적인 색의 변화 정도인 delta E 값과 가열시간과의 상관관계는 -0.999로 높은 상관관계를 보였다. 물 추출 중 8°C에서 추출물은 가열 시간이 증가함에 따라 L 값은 감소하였으나, a 값은 2시간 가열은 1시간 가열에 비해 매우 높아졌으며, b 값도 약간 증가하였다. Delta E 값도 감소하는 경향을 나타내었고, 60°C에서의 추출물에서는 L 값과 a 값은 가열 시간에 따라 거의 변화가 없었고, b 값이 증가하였고, delta E 값도 증가하는 경향을 나타내었다 (Table 5).

### 2) 추출용매에 의한 색차 변이

#### (1) 메탄올 추출 안토시아닌의 색차 변이

메탄올 추출 안토시아닌 색소의 색차 변이는 Table 6에서

**Table 6. Effect of heating and stabilizers on degradation index of anthocyanin with methanol extract**

Treatment	Concentration (%)	Samples & heating time			
		Black rice			
Heating time		0	1 hr	2 hr	3 hr
Control		1.66±0.03 <sup>c</sup>	1.78±0.03 <sup>c</sup>	2.00±0.06 <sup>b</sup>	2.38±0.12 <sup>a</sup>
$\beta$ -Cyclodextrin	1	1.73±0.06 <sup>c</sup>	1.93±0.04 <sup>a</sup>	2.08±0.01 <sup>a</sup>	2.11±0.04 <sup>a</sup>
	5	1.72±0.03 <sup>c</sup>	2.45±0.06 <sup>b</sup>	2.69±0.04 <sup>a</sup>	2.53±0.10 <sup>b</sup>
Maltodextrin	1	1.60±0.05 <sup>c</sup>	1.97±0.03 <sup>bc</sup>	2.26±0.36 <sup>ba</sup>	2.57±0.34 <sup>a</sup>
	5	1.59±0.06 <sup>c</sup>	1.90±0.03 <sup>b</sup>	2.24±0.04 <sup>a</sup>	2.20±0.11 <sup>a</sup>

Superscript with the same letter in vertical of each samples are not significantly different( $p<0.05$ ).

와 같이 대조군은 가열시간 증가에 따라 증가하였고, 퇴색지표들은  $p<0.05$ 로 유의성을 보였다.

가열에 의한 퇴색 정도는  $\beta$ -cyclodextrin 1%와 5% 농도로 추출물에 첨가하고 100°C에서 가열하였을 때의 DI 값은  $\beta$ -cyclodextrin 1% 첨가군이 5% 첨가군에 비해 가열시간이 길어짐에 따라 색차 변이 폭이 적었으며, 동일한 가열 조건 하에서 maltodextrin 1%와 5% 첨가한 시료의 퇴색의 정도는 5% 첨가군이 가열시간이 길어짐에 따라 색차 변이 폭이 적었다. 또, 이당류 첨가에 따른 퇴색 정도를 sucrose와 maltose를 각각 1%와 10% 농도로 첨가하여 가열하여 DI를 변색의 지표로 측정했다. Table 7에서와 같이 sucrose 1% 첨가군이 10% 첨가군에 비해 변색의 정도가 낮았고, sucrose 10% 첨가군은 변색의 정도가 심해 첨가 농도가 높을수록 퇴색의 정도가 높았다. Maltose를 첨가한 시료의 안정성도 농도가 낮은 1%에서 퇴색 변화가 적은 것으로 나타났다.

**(2) 물 추출 안토시아닌의 색차 변이**

흑미의 안토시아닌의 온도별 추출 색소의 가열시간에 따른 안정성은 Table 8에서와 같이 대조군은 각각 3시간 가열시 8°C추출물은 색차가 20배 증가하였고, 60°C에서의 추출물은 8배의 DI 값의 증가를 보여 물 추출 안토시아닌의 변색은 가열시간이 길수록 변색의 폭이 커지며, 변색은 추출온도의 영

향보다는 가열 시간에 영향이 있는 것으로 나타났다. 오미자의 경우<sup>13)</sup>, 100°C에서 180분 가열하였을 때 60% 증가한 것과는 다르게 흑미의 안토시아닌 추출 시료들은 가열 시간이 길어질수록 색 변화가 큰 것으로 나타났다.

4종류의 색소 안정화에 영향 주는 물질들로  $\beta$ -cyclodextrin 1%와 5% 첨가군중에서 8°C 추출물은  $\beta$ -cyclodextrin 1% 첨가군에서 180분 가열시 DI 값의 3.3배의 증가하였고, 5% 첨가군에서는 5.6배 증가를 보였고, 특히 5% 첨가군은 가열 120분까지는 색차 변이가 적었으나, 180분 시점에서는 1% 첨가군의 색변화가 적었다. 60°C 추출 시료들의 180분 가열시에는  $\beta$ -cyclo-dextrin 1% 첨가군이 6배, 5% 첨가군이 7.6배 증가하였으며, 가열 시간대 별 변화의 정도로 1% 첨가군이 색변화가 적어 퇴색 지연효과가 있는 것으로 나타났다. Maltodextrin 1%와 5% 첨가하고 8°C 추출군에서 180분 가열시는 가열 전에 비해 1.8배 증가하였고, 5% 첨가군은 6.7배 증가하여, 가열에 의한 변화의 정도에서 maltodextrin 1% 첨가군이 색 변화 지연 효과가 있는 것으로 나타났다. 통계적으로도 maltodextrin 1% 첨가군의 색 지연 효과는 유의적인 것으로 나타났다.

Chun 등<sup>13)</sup>의 오미자 연구에서는 5% 첨가군이 추출온도에 상관없이 퇴색지연 효과가 안정적인 것으로 보고했으며, 본 실험의 연구결과와 일치하는 않는 것으로 보인다. Sucrose 1%와 5% 첨가하고 가열한 시료들의 색소 변화의 정도는

**Table 7. Effect of heating and sugars on degradation index of anthocyanin with methanol extract**

Treatment	Concentration (%)	Samples & heating time			
		Black rice			
Heating time		0	1 hr	2 hr	3 hr
Control		1.66±0.03 <sup>c</sup>	1.78±0.03 <sup>c</sup>	2.00±0.06 <sup>b</sup>	2.38±0.12 <sup>a</sup>
Sucrose	1	1.68±0.04 <sup>c</sup>	1.90±0.01 <sup>b</sup>	2.15±0.09 <sup>a</sup>	2.18±0.20 <sup>a</sup>
	10	1.66±0.03 <sup>b</sup>	2.33±0.03 <sup>b</sup>	3.69±0.33 <sup>a</sup>	3.96±0.67 <sup>a</sup>
Maltose	1	1.66±0.06 <sup>b</sup>	1.80±0.03 <sup>b</sup>	2.10±0.13 <sup>a</sup>	2.04±0.09 <sup>a</sup>
	10	1.70±0.09 <sup>d</sup>	1.87±0.00 <sup>c</sup>	2.19±0.05 <sup>b</sup>	2.34±0.06 <sup>a</sup>

Superscript with the same letter in vertical of each samples are not significantly different( $p<0.05$ ).

**Table 8. Effect of heating, stabilizers on degradation index of anthocyanin from water extract of black rice in different temperature**

Treatment	Concentration (%)	Heating time and extraction temperature of samples								F Value Pr>F		
		8°C				60°C				Heating time (a)	Extraction temperature (b)	a*b
		0	1 hr	2 hr	3 hr	0	1 hr	2 hr	3 hr			
Control		1.17±0.01	1.33±0.06	2.38±0.44	24.33±14.54	1.35±0.03	1.93±0.23	5.17±0.49	10.85± 1.12	11.46 0.0005**	2.30 0.1513	2.33 0.1191
β-cyclodextrin	1	1.35±0.13	1.29±0.08	2.44±0.28	4.49±0.54	1.26±0.01	1.41±0.06	3.78±0.71	7.87± 2.93	22.56 <.0001**	4.77 0.0465*	3.17 0.0575
	5	1.22±0.01	0.65±1.12	1.89±0.14	6.93±2.05	1.27±0.03	1.45±0.05	8.02±2.03	9.73± 3.02	26.65 <.0001**	10.01 0.0069**	3.85 0.0336
Maltodextrin	1	1.25±0.00	1.45±0.07	1.30±0.01	2.36±1.00	1.32±0.01	1.44±0.03	1.48±0.15	2.70± 0.65	9.24 0.0013**	0.20 0.6655	0.29 0.8291
	5	1.18±0.03	1.32±0.04	3.52±0.73	8.01±2.65	1.22±0.01	1.48±0.04	7.20±3.72	18.22±21.88	2.52 0.0998	0.83 0.3788	0.53 0.6692

\*, \*\*: Significant at the  $p<0.05$  and  $p<0.01$ , respectively,

Superscript with the same letter in vertical of each samples are not significantly different( $p<0.05$ ).

Table 9에서와 같이 8°C 추출시료에 10% 첨가군이 1% 첨가군보다 120분 가열시 까지는 색차 변이가 적었으나, 180분 가열시에는 비슷한 수준으로 나타났다. 180분 추출 시료는 대조군에 비해서는 sucrose 1%와 10% 첨가군이 퇴색 지연 효과

가 있는 것으로 나타났다. 60°C 추출군에서도 10% 첨가군이 1% 첨가군에 비해 변색도가 낮은 것으로 나타났다. Maltose 1%와 10% 첨가군은 8°C 추출군에서 가열 전과 120분 가열시에는 1%(1.4배 증가) 첨가군이 10%(3.7배 증가)하여 1% 첨

**Table 9. Effect of heating, sugars on degradation index of anthocyanin from water extract of black rice in different temperature**

Treatment	Concentration (%)	Heating time and extraction temperature of samples								F Value Pr>F		
		8°C				60°C				Heating time (a)	Extraction temperature (b)	a*b
		0	1 hr	2 hr	3 hr	0	1 hr	2 hr	3 hr			
Control		1.17±0.01	1.33±0.06	2.38± 0.44	24.33±14.54	1.35±0.03	1.93±0.23	5.17± 0.49	10.85± 1.12	11.46 0.0005**	2.30 0.1513	2.33 0.1191
Sucrose	1	1.21±0.00	1.33±0.05	21.71±27.26	14.58± 9.59	1.28±0.01	1.39±0.07	9.97± 4.48	11.73±14.08	2.97 0.0678	0.60 0.4529	0.41 0.7493
	10	1.04±0.00	1.18±0.01	19.17± 7.88	14.50± 9.12	1.16±0.02	1.21±0.00	-16.24±14.53	6.77± 0.76	8.88 0.0015**	31.18 <.0001**	1.73 <.0001
Maltose	1	1.18±0.01	1.35±0.01	1.67± 0.58	13.17± 7.63	1.35±0.04	1.41±0.01	4.55± 1.11	5.97± 6.31	6.23 0.0066**	0.99 0.3355	1.73 0.2075
	10	1.21±0.02	1.35±0.01	4.46± 0.98	6.30± 5.69	1.29±0.03	1.34±0.01	4.91± 0.36	-13.20±33.61	0.38 0.7700	0.77 0.3942	0.89 0.4707

\*, \*\*: Significant at the  $p<0.05$  and  $p<0.01$ , respectively,

Superscript with the same letter in vertical of each samples are not significantly different( $p<0.05$ ).

가군이 색차 변이가 적었으나, 180분 가열시에는 1%(11배 증가)보다 10%(5.2배 증가) 하여 10% 첨가군이 색차 변이가 적었다. 60°C추출군에서는 60분까지는 1%(1.04배 증가)보다 10% (1.03배 증가)하여 색차 변이가 적었으나, 120분, 180분 가열시에는 1% 첨가군이 안정적인 것으로 나타났으며, 대조군과 비교해서는 120분 가열 시간까지 1% 첨가군과 10% 첨가군이 모두 안정적인 것으로 나타났다.

## 요약 및 결론

흑미의 안토시아닌의 이용도를 증진시키고자 흑미의 안토시아닌 색소를 물 추출하였고, 식품 가공 중의 살균 등 가열 공정이나 저장 중에 발생하는 변색이나 퇴색을 억제 효과를 측정하고자 하였다.

물 추출은 60°C에서는 1시간씩 가열하는 counter current 방법으로 열수 추출하고, 8°C에서 24시간 추출한 안토시아닌 함량과 가열 처리시 첨가물에 따른 색소 안정성을 측정하였다. 추출 용매에 따른 안토시아닌 함량 분석 결과는 메탄올 추출은 C3G가 3.12 ppm, 물 추출은 C3G가 8°C에서 3.22 ppm, 60°C에서 3.29 ppm으로 물 추출 방법이 유효했으며, 8°C의 낮은 온도 추출은 수율이 좋은 방법으로 흑미 안토시아닌 식품 가공에 응용될 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 60°C에서 물 추출한 흑미 안토시아닌의 안정화는 sucrose 10%와 maltose 1%가 추출 온도와 가열 시간에서 퇴색 지연 효과가 컸으며,  $\beta$ -cyclodextrin 1%와 maltodextrin 1%도 3시간 이상 가열하지 않는다면 흑미의 물 추출한 안토시아닌 색소는 응용할만한 안정제인 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 농림기술개발연구과제인 검정콩안토시아닌 이용 건강 기능성 식품 개발의 일부입니다. 지원해주신 농림부에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Niki, E, Yoshikawa, T and Osawa, T. Recent development of food factors for the disease prevention. pp.2246-2252. CMC Co. 1999
- Ha, TY, Park, SH, Lee, CH and Lee, SH. Chemical composition of pigmented rice varieties. *Kor. J. Food Sci.* 31: 336-341. 1999
- Jeong, YA and Lee, JG. Antioxidative properties of phenolic compounds extracted from black rice. *Kor. J. Food & Nutr.* 32:948-961. 2003
- Seo, SJ, Choi, YM, Lee, SM, Kong, SH and Lee, JS. Antioxidant activities and antioxidant compounds of some specialty rices. *Kor. J. Food & Nutr.* 37:129-135. 2008
- Baik, CS, Park, YS and Chang, HK. Physico-chemical properties of wheat flour supplemented with black rice flour. *Kor. J. Food Sci.* 39:406-411. 2007
- Chung, KW, Joo, YH and Lee, DJ. Content and color difference of anthocyanin by different storage periods in seed coats of black soybean [*Glycine max* (L.) Merr.]. *Kor. J. Intl. Agri.* 16:196-199. 2004
- Chung, KW, Joo, YH and Lee, DJ. Content and color difference of anthocyanin by different planting dates and growth stages in seed coats of black soybean [*Glycine max* (L.) Merr.]. *Kor. J. Intl. Agri.* 16:200-204. 2004
- Hong, JH, Chung, HS and Youn, KS. Storage stability of anthocyanin pigment isolated from a wasted grape peels. *Kor. J. Food Preserv.* 9:327-331. 2002
- Kim, HS. Quantitative analysis of anthocyanins in mulberry. *J. of Kor. Home Economics Assoc.* 22:27-31. 1984
- Hwang, IK and Ahan, SY. Studies on the anthocyanins in wild vines (*Vitis amurensis* Ruprecht) (Part 1) - Separation and determination of anthocyanins in wild vines-. *Agri. Chem. and Biotech.* 18:183-187. 1975
- Cho, SB, Kim, HJ, Yoon, JI and Chun, HS. Kinetic study on the color deterioration of crude anthocyanin extract from Schizandra fruit (*Schizandra chinensis fructus*). *Kor. J. Food Sci.* 35:23-27. 2003
- Yang, HC, Lee, JM and Song, KB. Anthocyanins in cultured Omija (*Schizandrea chinensis* Baillon) and its stability. *Agricultural Chem. and Biotech.* 25:35-43. 1982
- Chun, HS, Kim, HJ and Cho, SB. Effects of selected stabilizers on the color deterioration of crude pigment extract from Schizandra fruit (*Schizandra fructus*). *Kor. J. Food Culture.* 18:475-482. 2003
- Rhim, JW and Kim, SJ. Characteristics and stability of anthocyanin pigment extracted from purple-fleshed potato. *Kor. J. Food Sci.* 31:348- 355. 1999
- Lee, HH, Lee, JW and Rhim, JW. Characteristics of anthocyanins from various fruits and vegetables. *Kor. J. Posthavest Sci. Technol.* 7:285-290. 2000
- Oh, JK and Imm, JY. Effect of amino acids addition on stability and antioxidative property of anthocyanins. *Kor. J. Food Sci.* 37:562-566. 2005

17. 김동연, 양희철, 김우정, 이영춘, 김성곤. 농산가공학, pp. 149-153. 영지문화사. 서울. 1994
  18. Fuleki, T and Francis, FJ. Quantitative methods for anthocyanins. 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *J. Food Sci.* 33:78-83. 1968
  19. Jung, CS, Park, YJ, Kwon, YC and Suh, HS. Variation of anthocyanin content in color-soybean collections. *Kor. J. Crop Sci.* 41:302-307. 1996
  20. Kim, YH, Lee, JH, Lee, YS and Yun, HT. Antioxidant activity and extraction efficiency of anthocyanin pigments in black colored soybean. *Kor. Soybean Digest.* 23:1-9. 2006
- 
- (2008년 4월 28일 접수; 2008년 5월 28일 채택)