

Copigmentation에 의한 유색미 안토시아닌의 안정화 효과

윤주미 · 한태룡 · 윤혜현*

경희대학교 유전공학과 및 유전공학연구소

*충남대학교 식품영양학과

Effect of Copigmentation on the Stability of Anthocyanins from a Korean Pigmented Rice Variety

Joo-Mi Yoon, Tae-Ryong Hahn and Hye-Hyun Yoon*

Department of Genetic Engineering and Institute, Kyung Hee University

*Department of Food and Nutrition, Chungnam National University

Abstract

Tannic acid (TA), chlorogenic acid (GA) and caffeic acid (CA) as copigments were added in anthocyanin solutions (pH 3.0) to test their effects on the stability against temperatures, metal ions, and light. Absorbance of anthocyanins increased with the increase of copigment concentrations. Tannic acid showed the highest absorbance increase with bathochromic shift of 14 nm (from 514 nm to 528 nm). Copigmentation resulted in higher storage stability of anthocyanins for 21 days at room temperature (25°C) but lower thermal stability at higher temperatures more than 70°C. Addition of metal ions to TA caused the enhanced stability as well as increased absorbance of anthocyanins. Copigmentation also caused a significant increase of light stability of anthocyanins at room temperature, so that addition of TA showed 2.3 times slowed photodegradation of anthocyanins under 20,000 lux-light dosage in pH 3.0 solution at 25°C.

Key words: anthocyanin, pigmented rice, copigmentation, stabilization, natural food colorant

서 론

안토시아닌은 식물체에서 적색, 자색 및 청색을 내는 수용성 색소로 자연에 다양한 종류와 많은 양이 존재하여 적·자색의 천연색소로서 최고의 이용가치가 있다고 알려져 있다. 그러나 이 안토시아닌 색소는 조리, 가공 및 저장 조건에서의 불안정성 때문에 천연색소로의 이용에 아직은 많은 문제를 안고 있다⁽¹⁻³⁾. 안토시아닌의 색과 불안정성은 둘다 flavylium 양이온 구조에 기인하며, pH, 온도, 유기산, ascorbic acid, 당류, 금속이온과 copigment 등에 의해 영향을 받는다^(4,6).

안토시아닌의 copigmentation은 크게 세가지로 나눌 수 있는데, 안토시아닌의 농도가 높을 때 일어나는 자체결합, acylation된 안토시아닌에서 일어나는 분자내 결합, 그리고 서로 다른 분자 사이에서 일어나는 분자간 결합이 그것이다. 그 중 분자간 copigmentation은

안토시아닌이 단백질, 탄닌, 플라보노이드, 알카로이드, 아미노산등과 함께 안토시아닌 복합체를 이루는 것인데, 자연계에서 특히 중성이나 약산성 환경에서 안토시아닌이 청색을 띠면서 꽃잎 등에 안정하게 존재할 수 있는 주된 이유이기도 하다^(7,8). Copigmentation이 되면 안토시아닌이 물 분자에 의해 수화되는 것을 막아주게 되는데, 이것은 copigment와 물 분자가 경쟁적으로 flavylium cation주위에 존재하기 때문이다. 즉, copigments는 물 분자에 의한 수화를 막아주게 되어 안토시아닌이 flavylium cation구조와 quinoidal base구조사이의 평형을 flavylium cation쪽으로 옮겨주게 되므로 색을 띠는 안토시아닌의 형태인 flavylium cation이 중성조건에서 많이 존재할 수 있게 된다⁽⁹⁾.

가장 효과적인 copigment는 평면구조에 π -전자가 많은 구조를 가지고 있으며, 쌍극자-쌍극자 상호작용과 수소결합을 할 수 있어서, 안토시아닌과 복합체를 형성하였을 때 안토시아닌의 안정성과 색을 증진시킬 수 있는 것이다. Copigmentation이 되면 안토시아닌의 최대 흡수파장이 장파장으로 이동되는 bathochromic

Corresponding author: Hye-Hyun Yoon, Department of Food and Nutrition, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

effect를 볼수 있으며 흡광도의 증가가 나타나게 되는데, 이것은 copigment와의 복합체형성으로 안토시아닌이 부분적으로 전하를 띄거나 극성이 감소하기 때문으로 알려져 있다⁽⁷⁾.

본 연구에서는 유용한 적색 천연색소원으로서 색소의 함량이 많고 부가가치가 높은 유색미로부터 색소를 추출하여 식품에서의 안정성을 조사하고자 하였다. 본 연구실에서는 이미 한국산 유색미의 주요 적색 색소를 안토시아닌의 일종인 cyanidin-3-glucoside로 규명하였고^(10,11), 이를 분리정제하여 열안정성과 pH, 금속, 당, 유기산 및 빛에 대한 안정성을 조사한 바 있다⁽¹²⁾. 본 실험에서는 이 색소의 식용착색료로서의 실용화를 목적으로 유색미 호분층에 있는 총 안토시아닌 색소를 추출하여 copigmentation에 의한 유색미 안토시아닌의 색변화를 조사하고, 식품응용시 안정화되는 조건을 찾고자 copigment로서 tannic acid, caffeic acid, chlorogenic acid를 선택하여, 이들을 첨가하였을 때 안토시아닌의 안정성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에 사용한 유색미는 농촌 진흥청 작물 시험장에서 육종한 수원 415호(Oryza sativa var. Suwon 415)이며 현미 상태로 상온에서 보관하면서 시료로 사용하였다. 안토시아닌의 분리에 사용한 Amberlite XAD-7과 완충용액 제조에 사용한 sodium citrate, glycine과 copigment로서 사용한 tannic acid, caffeic acid, chlorogenic acid는 Sigma Chemical사에서 구입하였다. 색소용액의 제조에 사용한 메탄올은 Hayman 사에서 구입하였으며, 그 외에 금속이온용액 제조에 사용한 시약은 모두 분석용 등급이었다.

시료의 분리와 색소용액의 제조

유색미 100 g을 0.1% HCl-메탄올 100 mL에 넣어 상온에서 1시간 동안 교반하여 안토시아닌 색소를 추출하였다. 추출액을 30°C에서 감압 건조시켜 4 mL의 메탄올에 녹인후 Amberlite XAD-7 column에 넣어 물로 충분히 씻어낸 다음, 물과 메탄올을 1:1로 섞은 용액으로 용출하여 불순물을 제거한 안토시아닌을 분리하였다. 분리된 안토시아닌을 다시 30°C에서 감압 건조시켜 -70°C에 보관하면서 실험 할 때마다 메탄올에 녹인 표준 색소용액(9.3 mg/mL)을 제조하는데 사용하였다.

Copigment 농도와 색소의 안정성

Copigment가 유색미 색소의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, copigment로서 tannic acid, caffeic acid와 chlorogenic acid를 선택하고 안토시아닌의 1, 5, 10, 20배와 40배의 농도(M)가 되도록 첨가하여 pH 3.0 (0.1 M citrate buffer)에서 copigment의 농도에 대한 영향을 조사하였다. 또한 25°C에서 21일간 저장하면서 분해속도상수와 반감기를 조사하였다.

Copigmentation과 색소의 열안정성

Copigmentation이 유색미 색소의 열안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 3.0 (0.1 M citrate)완충 용액에 색소용액을 최종 흡광도가 0.7 정도 되도록 첨가하고 각 copigment를 안토시아닌 몰농도의 20배를 첨가하여 시료를 준비하였다. 제조된 시료는 70, 80, 90°C로 조정된 spectrophotometer 에 고정된 후 12시간 동안 흡광도의 변화를 측정하였고, 측정결과를 semi-logarithmic plot 하여 안토시아닌 색소의 분해속도와 반감기를 계산하였다⁽¹⁰⁾.

Copigmentation과 금속이온의 색소 안정화 효과

금속이온이 유색미 색소의 copigmentation에 미치는 영향을 3가지 금속화합물을 선택하여 조사하였다. Chlorogenic acid와 caffeic acid가 tannic acid에 비하여 copigmentation효과가 낮았으므로, copigment로서 tannic acid를 선택하였다. pH 3.0 (0.1 M citrate) 완충용액에 색소용액을 가하고 NaCl, CaCl₂, AlCl₃ 용액을 각각 10 mM과 100 mM이 되도록 첨가한후 tannic acid를 안토시아닌 몰농도의 20배를 첨가하여 시료를 준비하였다. UV/Vis spectrophotometer로 최대흡수파장의 변화 및 흡광도를 조사하고 25°C 수조에서 21일간 저장하면서 흡광도의 변화를 조사하였다. 또한 copigment와 10 mM 금속이온을 함께 첨가한 실험군에 대하여 90, 80, 70°C에서 색소의 열안정성을 조사하였다.

Copigmentation 의 빛안정성 효과

3가지 copigment를 안토시아닌의 20배 몰농도로 첨가한 시료(pH 3.0)를 25°C에서 20,000 lux로 조정된 빛에 노출시켜, 빛에 대한 색소분해 정도를 1시간 간격으로 6시간 동안 측정하였고, 대조군으로서는 은박지로 빛을 차단한 시료를 동일조건에서 측정함으로써 암조건에서의 색소분해 정도를 측정하였다. 측정된 결과를 semilogarithmic plot 하여 빛에 의한 유색미 안토시아닌 색소의 분해속도와 반감기를 구하였다.

결과 및 고찰

Copigment 농도와 색소의 안정성

유색미 안토시아닌은 주로 cyanidin-3-glucoside로 구성되어 있으며⁽¹⁾, 그밖에 malvidin-3-glucoside도 소량 함유되어 있음이 알려져 있다. 유색미 안토시아닌의 copigmentation 효과를 알아보기 위하여 copigment의 농도를 안토시아닌 농도의 1, 5, 10, 20배와 40배로 증가시키면서 유색미 색소에 미치는 영향을 조사한 결과, tannic acid의 경우 농도가 증가할수록 안토시아닌의 흡광도가 증가하는 hyperchromic effect를 보여주었으며 (Fig. 1), tannic acid가 안토시아닌의 40배농도로 첨가된 실험군에서는 안토시아닌 색소의 최대흡수파장이 514 nm에서 최대 528 nm로 이동하는 bathochromic effect도

보여주었다. 이러한 현상은 tannic acid의 농도가 증가할수록 크게 나타났다. 그러나 caffeic acid와 chlorogenic acid에서는 bathochromic effect는 볼 수 없었고, 약간의 hyperchromic effect만이 나타났다.

각 조건의 실험군들을 pH 3.0, 25°C에서 21일간 저장하고, 각 실험군의 분해속도상수와 반감기를 조사한 결과, 각각의 copigment를 안토시아닌 농도의 20배 몰농도로 첨가하였을 때, tannic acid 첨가군은 반감기가 854시간으로 대조군에 비하여 1.20배, caffeic acid는 829시간으로 1.18배, 그리고 chlorogenic acid의 경우는 반감기가 801시간으로 1.14배 증가하였다(Table 1). 또한 tannic acid 첨가군의 경우, 농색화효과는 21일 저장기간 중에 거의 일정하게 유지되었다(Fig. 2). Copigment는 일반적으로 안토시아닌의 flavylum

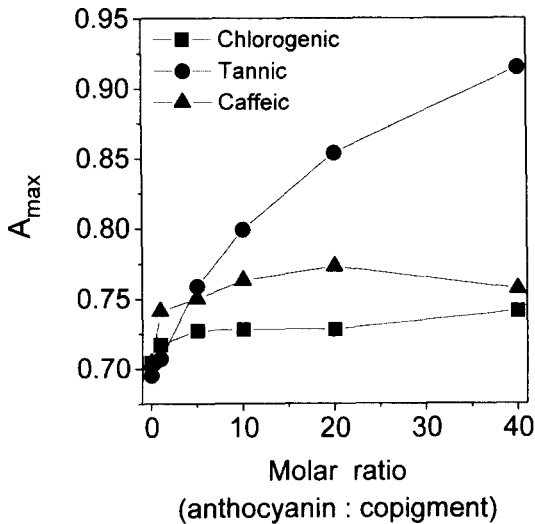


Fig. 1. Effect of copigment on anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in various copigment solutions, pH 3.0 at 25°C. Anthocyanin preparation in 0.1 M citrate buffer, pH 3.0 containing various concentration of copigments were measured for absorbance changes.

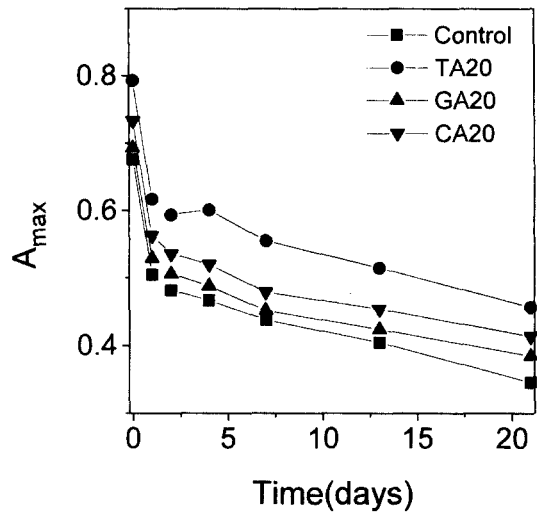


Fig. 2. Stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in various copigment solutions (1:20 molar ratio), pH 3.0, at 25°C. Anthocyanin preparations in 0.1 M citrate buffer, pH 3.0, containing copigments were measured for absorbance changes for 21 days of storage periods at 25°C.

Table 1. Rate constants and half-life values of the thermal degradation reactions for anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in various copigment solutions (1:20 molar ratio), pH 3.0, at 25°C

Temperature (°C)	Rate constant ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)				Half-life (h)			
	Control	TA ¹⁾	CA ²⁾	GA ³⁾	Control	TA	CA	GA
90	1.04	1.12	1.42	1.10	11.10	10.28	8.14	10.52
80	0.91	1.07	1.08	1.11	12.76	10.83	10.75	10.45
70	0.49	0.72	0.62	0.67	23.65	16.10	18.70	17.14
25	0.017	0.013	0.014	0.014	698	854	829	800.9

¹⁾TA: tannic acid
²⁾CA: caffeic acid
³⁾GA: Chlorogenic acid

cation의 수화를 막아주어 안토시아닌의 flavylium cation의 전하가 없어져 색이 사라지는 것과 색소가 분해되는 것을 어느정도 방지한다. 이러한 copigmentation 효과는 copigment의 농도가 높아질수록 증가하며, 흡광도의 증가와 함께 bathochromic shift도 일어나게 된다고 보고 되어 있다^(7,13-15). Mazza⁽¹⁵⁾ 등에 의하면 pH는 약 3.6에서 copigmentation 효과가 가장 좋았으며, 안토시아닌의 한 종류인 malvidin의 경우 20배의 copigment가 첨가 되었을 때 흡광도가 약 8배 정도 증가한 것으로 보고하였다. 또한 본 연구에 사용된 유색 미 색소에 함유되어 있는 cyanidin-3-glucoside의 경우 40배의 copigment가 첨가 되었을 때 약 1.7배의 흡광도가 증가한 것으로 보고 하였다. 그러나 본 실험에서는 Mazza 등⁽¹⁵⁾이 사용한 chlorogenic acid에 의하여 흡광도가 크게 증가하지 않았는데, 이러한 차이는 안토시아닌의 농도와 안토시아닌의 종류가 다른 때문인 것으로 생각된다. Mazza 등⁽¹⁵⁾의 경우, 대조군으로 쓰인 시료의 흡광도가 1.2 이상이었으며, 반면 본 연구에 사용된 시료는 대조군의 경우 흡광도가 약 0.7로서 낮은 안토시아닌 용액에 대한 copigmentation 실험 결과이다. 안토시아닌은 농도가 증가될수록 흡광도도 함께 증가하는데, 이 흡광도의 증가는 안토시아닌의 농도에 정확하게 비례하지 않으며, 이것은 안토시아닌의 농도가 증가할수록 안토시아닌 분자들간의 stacking이 일어나 hyperchromic effect를 보이기 때문이다⁽⁷⁾.

Copigmentation과 색소의 열안정성

Copigment 첨가시 안토시아닌의 열안정성에 대한 실험 결과, tannic acid의 경우 반감기가 90°C에서는 10.28시간으로 대조군의 11.10시간보다 0.92배, 80°C에서는 10.83시간으로 대조군의 12.76시간보다 0.84배, 70°C에서는 16.10시간으로 대조군의 23.65시간보다 0.68배 감소하였다. Caffeic acid와 chlorogenic acid의 경우도 tannic acid와 비슷하였으며, copigment는 전반적으로 안토시아닌의 열에 대한 안정성을 저하시키는 것으로 나타났다(Table 1). 이러한 관찰은 Mazza 등⁽¹⁵⁾에 의해서도 보고되었는데 그들은 고온에서는 copigmentation 효과가 떨어지나, 온도를 낮추면 copigmentation이 다시 일어나게 되어 고온상태와 비교해 볼 때 안토시아닌의 분해가 거의 일어나지 않는다고 보고하였다. 또한 Brouillard 등⁽⁹⁾은 적포도주의 숙성과정 중에 일어나는 copigmentation에 대해 보고하였는데, 고온에서는 부분적으로 copigmentation 복합체가 분해되어 수화가 일어나 flavylium ion이 불안정하게

되면서 포도주의 색이 사라진다고 하였다. 이러한 현상의 이유로서, 저온에서는 물분자의 소수결합에 의해 copigmentation 복합체의 안정화가 이루어지나, 고온에서는 소수결합의 안정화보다는 물분자에 의한 수화가 더 우세하기 때문이라고 이해되고 있다.

Copigmentation과 금속이온의 색소 안정화 효과

안토시아닌의 copigmentation에 금속이온이 미치는 영향을 조사하기 위하여, tannic acid용액을 안토시아닌의 20배 농도(M)로 첨가한 후 Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺용액을 각각 10, 100 mM씩 첨가하고 흡광도를 조사하였을 때, 금속이온의 농색화 효과와 함께 copigment의 농색화 효과도 나타났다. 즉 tannic acid와 금속이온을 함께 첨가하면 각각을 따로 첨가하였을 때 보다 안토시아닌의 흡광도가 더 크게 증가되었으며, 이같은 효과는 금속이온을 100 mM 첨가하였을 때 훨씬 더 증가하였다(Fig. 3, 4). 금속이온(10 mM)과 copigment를 함께 첨가하였을 때 안토시아닌의 열안정성을 조사한 결과, 90, 80, 70°C와 25°C에서 모두 대조군보다 반감기가 감소하였다(Table 2). 그러나 hyperchromic effect에 의해 초기에 증가된 흡광도가 21일 간의 저장시에도 유지되어 모든 첨가군의 최종흡광도가 대조군에 비해 월등히 높았으므로 식품의 고온가공시에도 안정화 효과를 기대할 수 있다고 사료된다. 흡광도의 증가는 금속이온과 안토시아닌 수산기와의 상호작용으로 분자전체의 전하를 분산시켜 안정화시켜주는 역할을

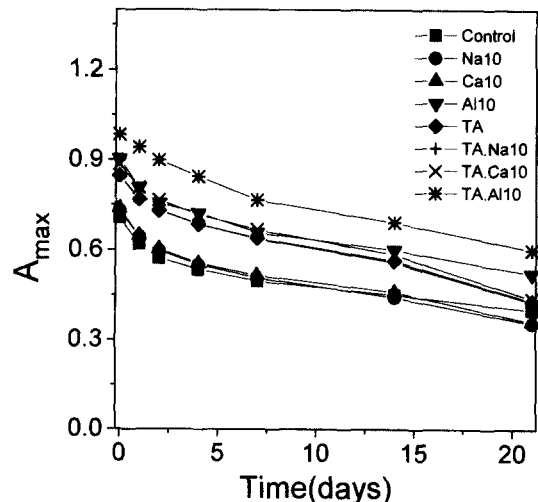


Fig. 3. Effect of copigmentation on anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in 0.1M citrate buffer, pH 3.0, containing various copigments (1:20 molar ratio) and metal ions(10mM) during 21-day storage at 25°C.

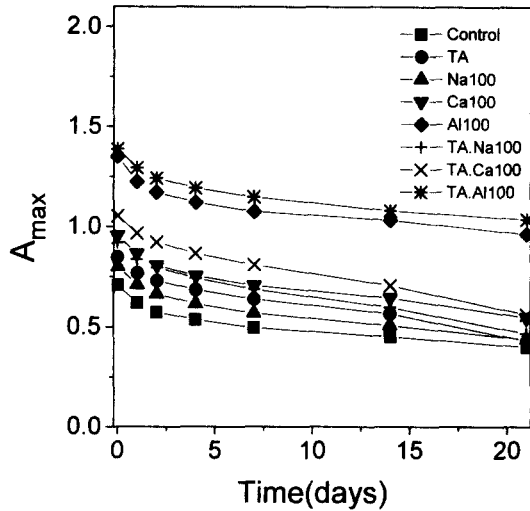


Fig. 4. Effect of copigmentation on anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in 0.1M citrate buffer, pH 3.0, containing various copigments (1:20 molar ratio) and metal ions(100mM) solutions during 21-day storage at 25°C.

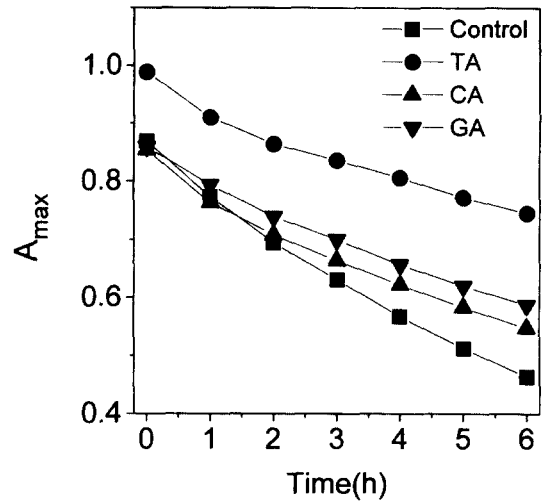


Fig. 5. Effect of copigmentation on light induced degradation reactions of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in pH 3.0 at 25°C (1:20 molar ratio, 20,000 lux). Anthocyanin preparation in 0.1 M citrate buffer, pH 3.0 were irradiated with fluorescent lamp (20,000 lux) at 25°C and measured for absorbance changes with 2 hr intervals.

하며⁽⁶⁾, 이로인해 copigment와는 다른 형태의 안토시아닌 복합체(metalo-anthocyanin)를 이루게 되어 안토시아닌의 안정화에 기여한 결과라고 알려져 있다⁽⁶⁾.

Copigmentation의 빛안정성 효과

안토시아닌 색소 용액(pH 3.0)에 세가지 copigments를 첨가하고 20,000 lux의 백색광을 조사하면서 25°C에서 1시간 간격으로 6시간동안 흡광도의 감소를 측정하였다. 은박지로 빛을 차단한 시료를 같은 위치에 두어 대조군으로 사용하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다. 유색미 안토시아닌 색소는 빛에 의해 1차 반응으

로 분해되었고 20,000 lux의 빛에서 대조군의 반감기는 6.7시간, tannic acid 첨가군은 15.5시간, caffeic acid 첨가군은 9.7시간, chlorogenic acid 첨가군은 11.1시간으로 나타나(Table 3), copigments 첨가군들이 대조군 시료보다 각각 2.3, 1.4, 1.7배 느리게 분해되었다. 이 결과는 copigment의 첨가는 안토시아닌이 빛에 의해 분해되는 속도를 크게 감소시켜주는 효과가 있는 것으로 나타나는데, 이것은 안토시아닌에 흡수된 빛에너지가 copigment에 전이되기 때문이라고 추측된다. 그러므로, 식품에 안토시아닌을 식용색소로 첨가하

Table 2. Rate constants and half-life values of the thermal degradation reactions for anthocyanins from a Korean pigmented rice variety in tannic acid (TA, 1:20 molar ratio) and various metal ions solutions (10 mM) in pH 3.0

Temperature (°C)	Rate constant ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)							
	Control	Na	Ca	Al	TA	TA+Na	TA+Ca	TA+Al
90	1.42	1.59	2.10	1.97	1.63	1.60	1.93	1.76
80	1.03	1.10	1.11	1.21	1.18	1.20	1.17	1.10
70	0.54	0.48	0.66	0.64	0.65	0.62	0.62	0.63
25	0.016	0.020	0.020	0.016	0.019	0.020	0.021	0.016

Temperature (°C)	Half-life (h)							
	Control	Na	Ca	Al	TA	TA+Na	TA+Ca	TA+Al
90	8.11	7.30	5.51	5.88	7.07	7.24	5.99	6.57
80	11.17	10.54	10.44	9.57	9.81	9.63	9.87	10.51
70	21.34	23.87	17.59	18.04	17.70	18.55	18.53	18.42
25	721	566	570	732	589	577	563	738

Table 3. Rate constants and half-life values of the light induced degradation reactions for anthocyanin from a Korean pigmented rice variety in various copigment solutions (1:20 molar ratio) at 25°C in pH 3.0

Light Dosage (lux)	Rate constant($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)				Half-life (h)			
	Control	TA ¹⁾	CA ²⁾	GA ³⁾	Control	TA	CA	GA
20,000	1.74	0.74	1.19	1.04	6.66	15.54	9.68	11.06
0	0.18	0.16	0.18	0.23	64.18	71.01	64.12	50.41

¹⁾TA: tannic acid²⁾CA: caffeic acid³⁾GA: Chlorogenic acid

였을 때 copigment는 빛에 의한 안토시아닌의 분해속도를 감소시키는데 매우 효과적인 것으로 기대된다.

요 약

Copigment로서 tannic acid, caffeic acid, chlorogenic acid를 선택하여 유색미 안토시아닌의 색변화 특성 및 온도, 금속이온, 빛에 대한 안정성 변화를 조사하였다. 안토시아닌과 copigment 농도(M) 비율을 1:1, 1:5, 1:10, 1:20과 1:40으로 조정하여 copigmentation 효과를 조사한 결과, copigments농도가 높을수록 농색화 효과가 높았으며, tannic acid를 첨가한 실험군이 가장 높은 농색화 효과를 나타내었다. 25°C에서 21일간 저장 시에도 tannic acid의 농색화 효과는 지속적으로 유지되어 대조군에 비해 높은 안정성을 보여주었다. 고온에서는 copigment 첨가군의 반감기가 대조군의 반감기보다 감소하여 열에 대하여 오히려 더 불안정한 것으로 나타났다. Tannic acid와 금속이온을 함께 첨가한 경우에는 금속이온에 의한 농색화와 함께 copigment에 의한 농색화도 동시에 일어나 안정화 효과가 높아졌다. Copigmentation에 의하여 빛에 의한 안토시아닌의 분해속도가 크게 감소하여 빛에 대한 안정화 효과가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 1995-1998 연도 농림수산부 첨단농업기술 지원사업비에 의하여 이루어 졌으며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

문 헌

- Francis, F.J.: Food Colorants: Anthocyanins. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **28**, 273-314 (1989)
- Markakis, P.: Anthocyanins and their stability in foods.

Crit. Rev. Food Technol., **4**, 437-456 (1974)

- Francis, F.J.: Anthocyanins as food colors. *J. Food Technol.*, **29**, 52-54 (1975)
- Jackman, R.L., Yada, R.Y., Tung, M.A. and Speers, R. A.: Anthocyanins as food colorants a review. *J. Food Biochem.*, **11**, 201-274 (1987)
- Eskin, N.A.M.: Plant pigments, flavors and textures. In *The chemistry and biochemistry of selected compounds*, Academic Press, New York, p. 228 (1979)
- Lee, L.S., Rhim, J.W., Kim, S.J. and Chung, B.C.: Study of the stability of anthocyanin pigment extracted from purple sweet potato (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 352-359 (1996)
- Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D.: Copigmentation. In *Natural Food Colorants*, 2nd ed., Chapman & Hall, Glasgow, p. 267-270 (1996)
- Harborne, J.B.: Molecular complexes. In *The Flavonoids advances in research*, 1st ed., Chapman & Hall, London, p. 575-585 (1994)
- Brouillard, R. and Dangles, O.: Anthocyanin molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging? *Food Chem.*, **51**, 365-370 (1994)
- Cho, M.H., Yoon, H.H. and Hahn, T.R.: Thermal stability of the major color component, cyanidin 3-glucoside, from a Korean pigmented rice variety in aqueous solution. *Agr. Chem. Biotech.*, **39**, 245-248 (1996)
- Yoon, H.H., Paik, T.S., Kim, J.B. and Hahn, T.R.: Identification of anthocyanins from Korean pigmented rice (in Korean). *Agr. Chem. Biotech.*, **38**, 581-583 (1995)
- 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 (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 211-217 (1997)
- Baranac, J.M., Petranovic, N.A. and Dimitric-Markovic, J.M.: Spectrophotometric study of anthocyan copigmentation reactions. *J. Food Chem.*, **44**, 1333-1336 (1996)
- Scheffeldt, P. and Hrazdina, G.: Copigmentation of anthocyanins under physiological conditions. *J. Food Sci.*, **43**, 517-520 (1978)
- Mazza, G. and Brouillard, R.: The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. *Phytochemistry*, **29**, 1097-1102 (1990)

(1998년 2월 7일 접수)