

팥 종피에서의 색소 추출과 저장 안정성

배도규* · 정양숙

경북대학교 천연섬유학과

Colorant Extracting and Its Storage Stability from Red bean and Black bean Seed Coat

Do Gyu Bae & Yang Sook Jung

Natural Fiber science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

Extraction efficiency of colorants from red bean and black bean seed coat and its storage stability were examined according to the various extracting and storage conditions in this study. The obtained results were as follows ; The absorbance values of extracted colorants were increased with increasing extract time and temperature. pH 4 extracting was most efficient among the various pH conditions. The absorbance values of extracted colorant from red bean were increased with increasing extract time and temperature, when the extraction process was kept at 30°C and 50°C, but it were decreased with increasing extract time at 70°C. In the case of black bean, it were also increased with increasing extract time and temperature. pH 5 extract was most efficient among the various pH conditions. In juice extractor system from red bean, the pH 5 of the pre-treatment was more efficient than the distilled water of pre-treatment. In black beans of the short-term pre-treatment with distilled water, the colorant was extracted better than at pH 5, but above 4 hours pre-treatment was decrease in pH 5. The Methionine added as a stabilizer gave the more effect to the stability of colorant from red bean the more Methionine addition. In the case of black bean 10mmol addition of methionine was more efficient than 20mmol.

Key words : Black bean, Red bean, juice extracting system, natural colorant

1. 서 론

최근 합성색소의 유해성이 끊임없이 제기되면서

천연물로부터 얻어지는 천연색소의 개발에 대한 관심이 점점 고조되고 있다. 산업적으로 유용한 천연색소에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 중 안토시아닌 색소 함유 농산물이 기능성 식품으로 유용하다는 결과 보고에 따라, cranberry(Fuleki et al, 1968), strawberry (Skrede et al, 1992), blackcurrent(Cemeroglu et al, 1994), cherry(Cemeroglu et al, 1994), red

*Corresponding author. E-mail : dkbae@knu.ac.kr,
Phone : 82-53-950-5742, Fax : 82-53-950-6744
(Received October 12, 2010; Examined November 11, 2010;
Accepted November 20, 2010)

radish(Giusti and Wrolstad, 1996), 자색고구마(Odake et al, 1992) 그리고 적색 감자(Rodriguez-Saona et al, 1998) 등 많은 anthocyanin 색소원에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 식물의 열매, 꽃, 과실, 줄기, 잎, 뿌리 등에 폭넓게 함유되어 있는 anthocyanin은 페놀 화합물인 flavonoid에 속하는 수용성 색소(Bridle and Timberlake, 1997)로서 약 300여종이 식물마다 다양한 구조로 존재한다. 그러나 anthocyanin은 기능성 천연 색소로서 각광을 받고는 있으나, 광선, pH, 온도 등의 변화에 불안정하여 색소의 분리 및 정제가 어려울 뿐 아니라(Francis, 1982; Harborne, 1989) 저장의 문제점이 지적되고 있어 천연색소로서의 이용이 매우 제한적인 실정이다. anthocyanin 색소의 안정성을 증진시키기 위하여 개발된 방법으로는 유기산을 첨가하여 색소의 pH를 낮추거나, 금속염을 첨가하는 방법, copigmentation에 의한 방법 등이 거론되고 있다(Mazza G and Brouillard, 1987; Markakis, 1974). 이 중 copigmentation 방법은 anthocyanin 색소에 tannins, flavonoids, polyphenols, alkaloids 혹은 amino acids 등을 첨가하여 안토시아닌 분자가 이들과 함께 복합체를 이루어 색소를 안정화시키는 방법이다(Mazza G and Brouillard, 1990; Francis, 1989).

anthocyanin 색소는 많은 식물체에 광범위하게 존재하지만 천연 색소원으로서 산업화하기 위해서는 추출의 용이성 및 고효율성과 저장 안정성 등이 필수적으로 요구되며 대규모의 안정적 원료공급 또한 중요하다.

팥은 학명이 *Vigna angularis* 이며 콩과(Fabaceae)에 속하는 1년생 작물로 높이 30-50cm로 자라며 소두(小豆) 또는 적소두(赤小豆)라도 한다. 씨앗의 빛깔은 적갈색 외에 흰색, 검정색 그리고 황록색 등 품종에 따라 색이 다양하다. 팥은 줄기가 곧게 서는 보통팥과 덩굴성인 덩굴팥으로 나뉘며, 생태적 특성에 따라 여름팥과 가을팥, 씨껍질의 빛깔에 따라 붉은팥, 검정팥, 푸른팥 그리고 얼룩팥 등으로 구별된다(NCIS).

대규모 가공 시에는 대부분 팥 종피를 제거하여 사용하고 있고 이들 종피는 특별히 사용되는 곳이 없는 실정이다. 이에 팥 종피에 존재하는 천연색소를 추출, 분리하여 사용할 수 있다면 천연 색소로서의

가치뿐만 아니라 폐자원의 활용도 증진 면에서도 그 의의가 대단히 크며, 팥의 신수요 창출로 이어질 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 새로운 천연색소로 활용 가능한 자원을 탐색하기 위해 붉은팥과 검정팥 종피 색소의 최적 추출조건을 확립하고 색소의 저장에 따른 안정성과 분광학적 특성이 조사되었다.

II. 실험재료 및 방법

1. 재 료

1) 재료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 국내 재배 팥(붉은팥, 검정팥)으로서 세척 후 건조하여 사용하였다. 분리된 팥의 종피로부터 색소 추출이 이루어 졌으며, 추출 용매로서는 증류수를 사용하였으며 이 때 pH 조절을 위해서는 Citric Acid(DUKSAN PHARMACEUTICAL CO.,LTD.)가 사용되었고, 저장안정성 시험을 위한 색소안정제로는 Methionine(DUKSAN PHARMACEUTICAL CO.,LTD.)이 사용되었다.

2. 실험방법

1) 색소추출

1-1) 용액 추출

팥 종피에 존재하는 색소의 추출거동을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 추출시험이 진행되었다.

추출 온도 : 30, 50, 70°C

추출 시간 : 1, 2, 4, 6, 10, 16, 24시간

추출 pH : 3, 4, 5

육 비 = 1 : 30

위와 같은 조건에서 얻어진 색소 수용액을 25,000rpm(비전과학, vs-30000i)에서 10분간 원심분리하고 상등액만을 취하여 증류수로 20배 희석한 후 분광광도계(HITACHI, U-2800)로 흡광도를 측정하여 색소 추출 정도의 비교치로 하였으며, 각 조건에서 시료당 3반복하여 실험한 결과의 평균값을 취하였다

1-2) 착액추출

착액에 의한 추출 거동을 알아보기 위해 아래와 같이 전처리를 한 후, 착액기(NJE-2120, NUC)로 착액한 수용액을 위와 같은 방법으로 진행하여 색소 추출 정도를 비교하였다.

- 처리 온도 : 30℃
- 처리 시간 : 1, 2, 4, 24시간
- 처리 pH : 4, 5
- 육 비 = 1 : 6

2) 색소추출물의 저장성

2-1) 아미노산의 첨가가 색소의 분광학적 특성 및 안정성에 미치는 영향

- 처리 온도 : 30℃
- 처리 시간 : 4시간
- 처리 pH : 4
- 육 비 = 1 : 6

위와 같이 전처리하여 착액기로 착액한 색소 수용액을 1-1)과 같은 조건으로 원심분리한 후 10배로 희석한 색소용액 50ml에 Methionine(Met.)을 10, 20mmol씩 각각 첨가하여 25℃에서 20일간 저장하면서 2~4일 간격으로 흡광도를 측정하여 그 변화정도를 알아보았다.

III. 결과 및 고찰

1. 추출 방법에 따른 색소 추출 거동

2-1) 용액 추출 시 추출 pH, 온도 및 시간이 색소 추출에 미치는 영향

Fig. 1은 추출온도 30℃에서 추출 pH와 시간에 따른 붉은팥 종피 추출액의 흡광도를 나타낸 것으로, pH에 따른 흡광도는 약간의 차이를 보여주고 있으며 pH 5 > pH 4 > pH 3의 순으로 높게 나타났다. 추출시간에 따라서는 2시간까지는 추출의 급격한 증가가 이루어졌으나 그 이상 추출 시간의 경과에 따라 추출정도는 시간에 비례해서 거의 직선적으로 증가하였다. 추출 온도 50℃, 70℃에서의 붉은팥 종피 추출액의 추출 결과를 Fig 2와 Fig. 3에 나타내었다. 모든 추출온도에

서 추출 초기에는 추출액의 흡광도가 빠르게 증가하다가 일정시간 후에는 흡광도의 증가가 둔화되는 것을 확인할 수 있었으며 50℃에서 그 경향이 명확하게 나타나고 있다. 70℃에서 추출 할 때 추출시간 초기에 흡광도의 증가 폭이 가장 크게 나타났으며, pH 3의 처리 경우는 6시간 처리 이후부터 흡광도가 조금씩 감소했고 pH 4와 pH 5에서는 10시간 처리부터 흡광도가 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 붉은팥 종피에서의 추출에서는 pH 4와 5에서는 추출거동이 비슷하였지만 pH 3에서는 상이하게 나타났으며 특히 흡광도 값(추출정도)의 차이는 크게 나타났다.

Fig. 4~6은 검정팥 종피 추출액의 흡광도를 나타낸 것으로, 붉은 팥과 마찬가지로 pH에 따른 흡광도는 약간의 차이를 보여주고 있어 pH 5 > pH 4 > pH 3의 순으로 높게 나타났다. 추출 거동은 붉은팥 결과와 유사하였지만 70℃의 경우에는 약간 상이한 결과를 보여주고 있다. 70℃에서 추출 할 때 최종 추출액의 흡광도 값도 높게 나타나 주어진 범위 내에서는 추출 온도가 높을수록 추출에 유리하다는 결과를 보여주고 있다. 색소 추출 시 pH 조건에 따라 흡광도 값에서 차이를 보이는 것으로 팥 종피의 색소 추출에 있어 pH가 중요한 추출 요소로서 작용함을 의미하며 최적의 조건이 존재할 수도 있음을 시사해준다.

이상의 결과를 보면, 팥 종피의 용액 추출방법에서는 추출온도 70℃, pH 5로 설정해 주는 것이 최상의 추출 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

2-2) 착액 추출 시 추출 전처리 조건이 색소 추출에 미치는 영향

일반적인 천연 색소 생산과정은 추출-여과-농축-분말화 하는 공정으로 이루어진다. 고농도의 색소 추출액을 처음부터 얻을 수 있다면 농축과정을 단축하거나 생략할 수 있어서 그 만큼 산업화가 보다 쉽게 이루어 질 수 있을 것으로 예상된다. 고농도의 색소 추출액을 얻기 위해서는 추출 육비가 작을수록 유리하기 때문에 여러 가지 조건에서 소육비로 전처리한 후 착액 방식으로 색소를 추출하고 그에 따른 추출거동을 알아보았다.

Fig. 7은 30℃, pH 5와 증류수에서 전처리하여 추출

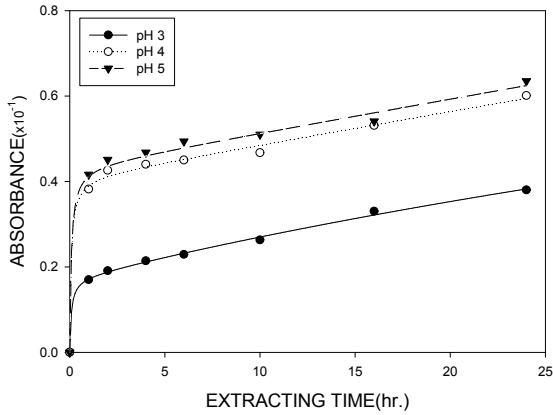


Fig. 1. Effects of extracting time and pH on the colorant extract from red bean at 30°C.

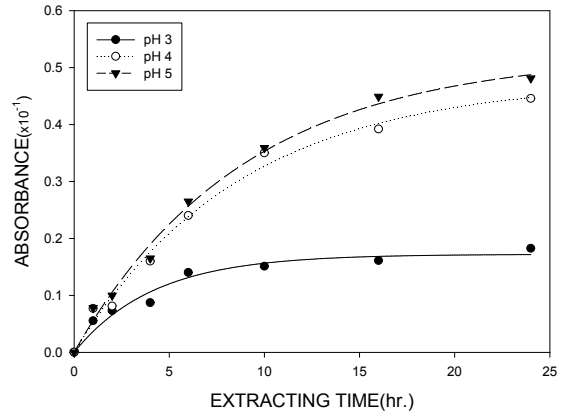


Fig. 4. Effects of extracting time and pH on the colorant extract from black bean at 30°C.

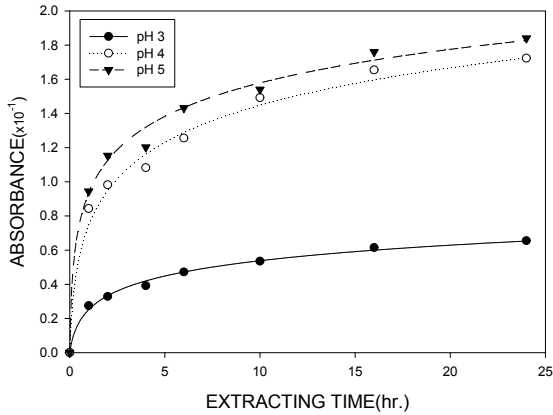


Fig. 2. Effects of extracting time and pH on the colorant extract from red bean at 50°C.

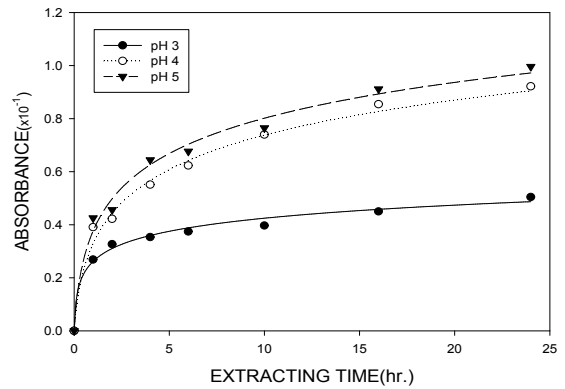


Fig. 5. Effects of extracting time and pH on the colorant extract from black bean at 50°C.

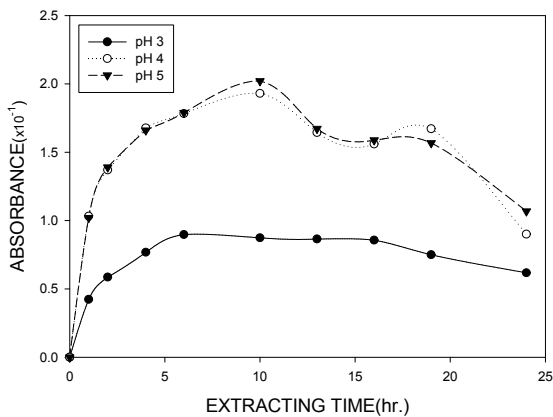


Fig. 3. Effects of extracting time and pH on the colorant extract from red bean at 70°C.

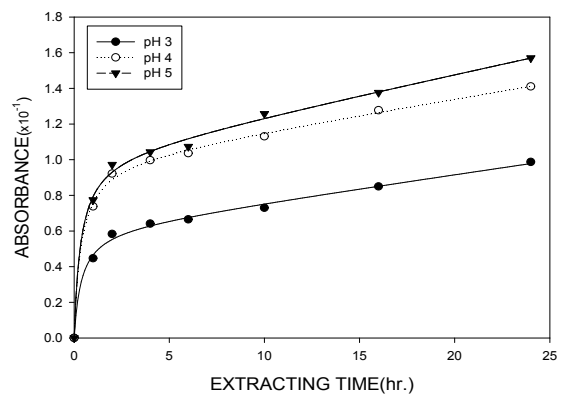


Fig. 6. Effects of extracting time and pH on the colorant extract from black bean at 70°C.

한 붉은팥 종피 색소의 흡광도를 나타낸 것으로서 처리 시간에 따른 흡광도 값은 pH 5가 증류수보다 높게 나타나고 있으며 전처리 4시간 까지 급격한 흡광도의 증가를 보이다가 그 이후부터 흡광도 값의 증가가 둔화되었다. 이러한 결과는 비교적 짧은 전처리만으로도 시료에 포함되어 있는 색소가 쉽게 추출될 수 있는 상태로 될 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 8은 전처리 조건에 따른 검정팥 종피 색소의 흡광도를 나타낸 것으로 전처리 시간 초기에는 증류수에서 전처리한 것이 pH 5에서 처리한 것보다 더 높게 나타났다. 전처리 시간 4시간 이상에서는 pH 5에서 처리한 것이 흡광도 값이 높게 나타났으며 처리 시간 24시간까지 흡광도 값의 증가폭이 크게 나타났다.

따라서 착액 방식으로 색소를 추출할 경우에 착액 효율을 높이기 위해서는 붉은팥의 경우 pH 4에서 4시간 전처리가 적당하며, 검정팥은 pH 5에서 24시간 전처리가 필요할 것으로 사료된다.

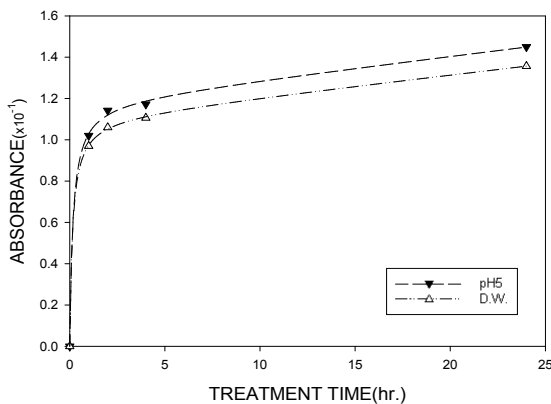


Fig. 7. Effects of pre-treatment time and pH on the colorant extract from red bean at 30°C.

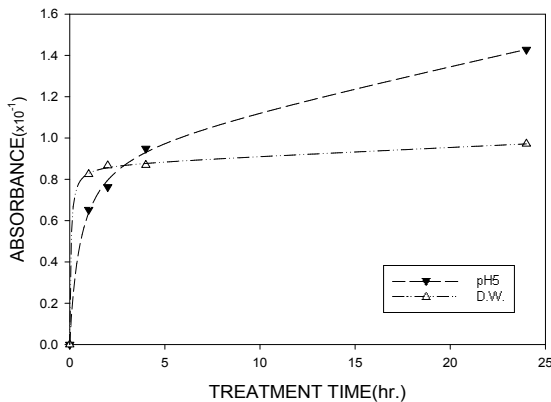


Fig. 8. Effects of pre-treatment time and pH on the colorant extract from black bean at 30°C.

착액추출 방식으로 용액 추출에 의한 색소 추출방법보다 훨씬 적은 용매의 사용과 실온에서의 추출로 농축된 색소 용액을 얻을 수 있었으며, 짧은 전처리 시간과 함께 에너지 절약 측면에서도 효과적인 추출 방법이라 할 수 있겠다.

2. 색소 추출물의 저장성

2-1) 아미노산의 첨가가 팥 종피 색소의 저장 안정성에 미치는 영향

아미노산의 첨가는 일반적으로 anthocyanin 분자가 다른 유기물과 복합체를 형성하여, 색의 특성이 변화하는 copigmentation의 특징적인 변화, 즉 페놀화합물 (Hendry and Houghton, 1996)이나 금속이온(Eiro and Heinonen, 2002)을 첨가할 때와 유사한 최대흡수파장이 장파장으로 이동하는 bathochromic effect나 흡광도가 증가하는 hyperchromic effect를 유발한다고 알려져 있다(Yoon et al, 1998).

아미노산 첨가가 붉은팥 종피 색소의 저장성에 미치는 영향을 알아보기 위한 spectrum의 경시 변화를 Fig. 9~11에 나타내었다. spectrum에서 가장 큰 특징적인 변화는 저장 시간이 경과될수록 장파장으로 이동하는 bathochromic effect가 나타나는 것이다. Fig. 9의 Met.을 첨가하지 않은 경우 저장 시간이 경과함에 따라 흡광도값의 변화가 급격히 많이 나타났으며 Met. 첨가량 10mmol, 20mmol의 경우 Met.을 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 안정된 변화를 나타내며 처음의 흡광도와 큰 차이를 나타내지 않았다. 붉은팥 종피 색소에 Met.의 첨가는 색소의 안정화에 크게 기여하는 것으로 사료되며, Met.의 첨가량 간에는 큰 차이가 인정되지 않았다.

Fig. 12~14의 검정팥 종피 색소의 결과에서도 붉은팥 종피 색소와 전반적으로 비슷한 경향을 보이고 있지만, Met.을 10mmol 첨가가 20mmol 첨가보다 저장 안정성에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

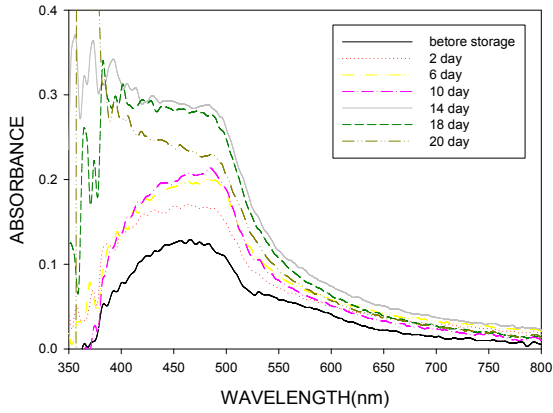


Fig. 9. Absorption spectra of the colorant from red bean depending on storage time at 25°C without methionine.

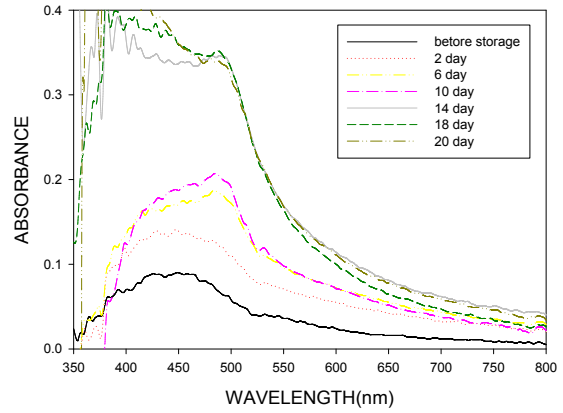


Fig. 12. Absorption spectra of the colorant from black bean depending on storage time at 25°C without methionine.

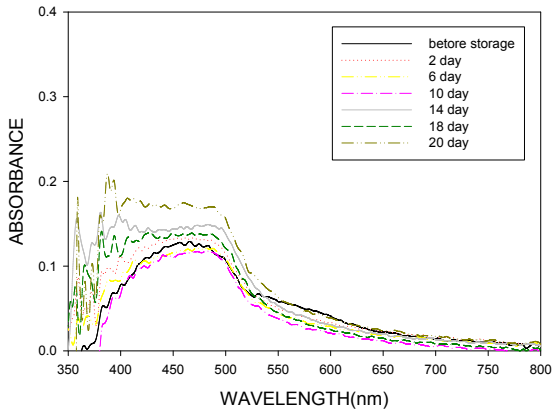


Fig. 10. Absorption spectra of the colorant from red bean depending on storage time at 25°C with methionine 10mmol.

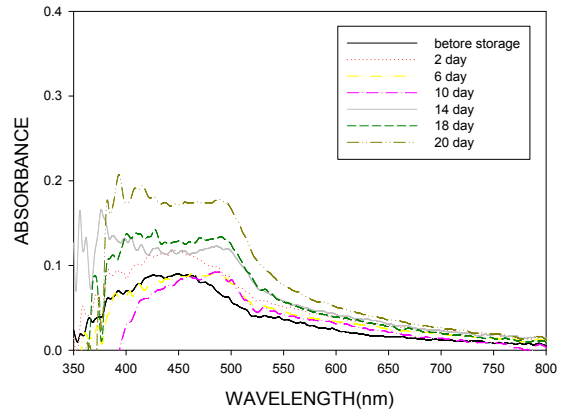


Fig. 13. Absorption spectra of the colorant from red bean depending on storage time at 25°C with methionine 10mmol.

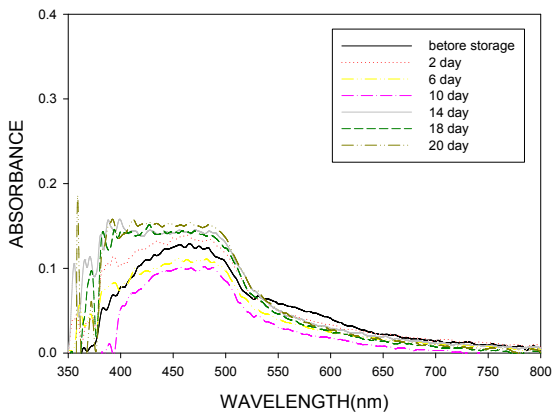


Fig. 11. Absorption spectra of the colorant from red bean depending on storage time at 25°C with methionine 20mmol.

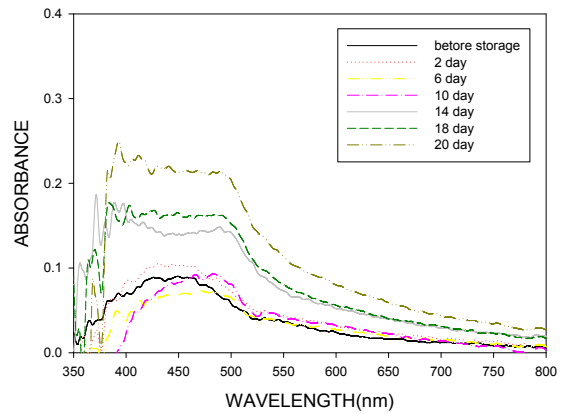


Fig. 14. Absorption spectra of the colorant from red bean depending on storage time at 25°C with methionine 20mmol.

IV. 적 요

본 연구에서는 붉은팥과 검정팥 종피에 함유된 천연색소에 대한 연구의 일환으로, 추출방법에 따른 색소 추출 효율과 저장안정제 첨가에 따른 저장 안정성과 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 붉은팥 종피의 용액 추출 시 50℃까지는 온도가 높을수록, 시간이 경과될수록 색소 추출 효율이 높게 나타났으나, 70℃에서는 시간이 경과될수록 색소 추출효율이 감소하는 경향을 보이며 pH 조건에서는 pH 5가 가장 효율적이었다.
2. 검정팥 종피의 용액 추출 시 온도가 높을수록, 시간이 경과될수록 색소 추출 효율이 높게 나타났으며, pH 조건에서는 pH 5가 가장 효율적이었다.
3. 착액 추출 시, 붉은팥의 경우 pH 5의 전처리가 증류수보다 색소 추출량이 많았으며, 검정팥의 경우 단시간 전처리에서는 증류수가 pH 5에서보다 색소 추출량이 많았지만, 4시간 이상의 전처리에서는 오히려 pH 5에서 많게 나타났다.
4. 저장 안정제로 Methionine을 첨가한 결과에서는 붉은팥 종피의 경우에는 첨가량이 많을수록, 검정팥 종피의 경우에는 10mmol첨가가 20mmol첨가보다 안정 효과가 큰 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청과 공동연구과제로 수행중인 기능성 색소 고함유 작물 선발 및 색소 표준화 기술 개발 과제(PJ007382)에서 나온 결과물입니다.

V. 참고문헌

1. Bridle, P., and C.F. Timberlake. 1997. Antocyanins as natural food colours-selected aspects. *Food Chemistry*. 58(1): 103-109.
2. Cemeroglu, B., Velioglu, S. and Isik, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry

- juice and concentrate. *J. Food Sci.* 58: 1216-1218.
3. Eiro MJ, Heinonen M. 2002. Anthocyanin color behavior and stability during storage: Effect of intermolecular copigmentation. *J. Agric. Food Chem.* 50: 7461-7466.
4. Francis F. J. 1982. Analysis of the anthocyanins. *Anthocyanins as a food colors*. Academic Press, Inc. Chapter 7, 181-207.
5. Francis F. J. 1989. Food colorants : Anthocyanins. *Crit. Rev. Food Sci.&Nutri.* 28: 273.
6. Fuleki, t and Francis, F. J. 1968. Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction determination of total anthocyanin in cranberries. *J. Food Sci.* 33: 72-77.
7. Giusti, M.M and Wrolstad, R.E. 1996. Characterization of red radish anthocyanins. *J. Food Sci.* 61: 323-326.
8. Harborne J. B. 1989. Methods in plant biochemistry. *Plant Pheolics*(vol 1). Academic Press.
9. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. 1996. Copigmentation in Natural Food Colorants. 2nd ed. Chapman and Hall. Glasgow. 267-270.
10. Markakis, P. 1974. Anthocyanins and their stability in foods. *CRC Crit. Rev. in Food Technol.* 4: 437-456.
11. Mazza G, Brouillard R. 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*. 25: 207-225.
12. Mazza G, Brouillard R. 1990. The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solution. *Phytochemistry* 29: 1097-1102.
13. Odake, K., Terahara, N., Saito, N. and Honda, T. 1992. Chemical structures of two anthocyanins from purple sweet potato. *Ipomoea batatas*. *Phytochem.* 31: 2127-2130.
14. Rodriguez-Saona, L.E., Giusti, M.M and Wrolstad, R.E. 1998. Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. *J. Food Sci.* 63: 458-465.
15. Skrede, G., Wrolstad, R.E., Lea, P. and Enersen,

- G. 1992. Color stability of strawberry and blackcurrent syrups. *J. Food Sci.* 57: 172-177.
16. Yoon JM, Hahn TR, Yoon HH. 1998. Effect of copigmentation on the stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety. *Korean J. Food Sci. Tech.* 30: 733-738.
17. 국립식량 과학원, 작물정보, www.ncis.go.kr